



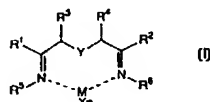
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08F 4/70, 10/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/65952</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03206</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月16日(16.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/168040 1998年6月16日(16.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 土肥 靖(TOHI, Yasushi)(JP/JP) 松居成和(MATSUI, Shigekazu)(JP/JP) 藤田照典(FUJITA, Terunori)(JP/JP) 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (BE, DE, FR, GB, IT, NL)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN

(54)発明の名称 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法



(57)要約

本発明は、オレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒およびこのような触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供しようとするものであって、オレフィン重合用触媒は、第1図に記載の一般式で表される遷移金属イミン化合物(A)と、有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、および遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CJ キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーズランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

- 1 -

## 明 細 書

## オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

5

技術分野

本発明は、新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

背景技術

- 10     オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体得られるという特徴がある。

- このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド  
15     （特開昭 58-19309 号公報参照）や、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド（特開昭 61-130314 号公報三章）などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

- 20     また、最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平 8-245713 号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

さらに、Organometallics 1996, 15, p. 562-569 には、 $[\text{Mes}_2\text{BNC H}_2\text{CH}_2\text{NB Mes}_2]^{-2}$  で示されるビス（ポリルアミド）配位子を有す

- 2 -

る周期表第4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

ところで一般にポリオレフィン、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法の出現が望まれている。

10

#### 発明の開示

本発明に係るオレフィン重合用触媒は

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、

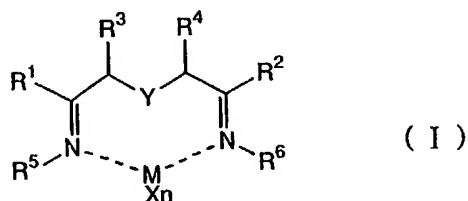
(B) (B-1)有機金属化合物、

15 (B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

20



(式中、Mは、周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、

- 3 -

ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、

5  $R^5$  および  $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、

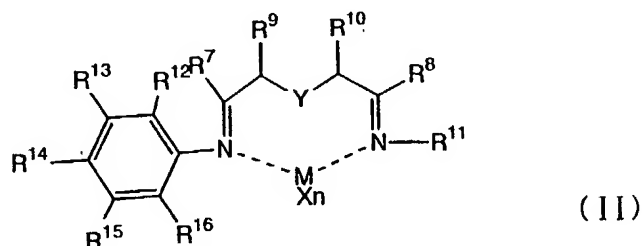
10 また  $R^1$  と  $R^5$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^2$  と  $R^6$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^1$  と  $R^3$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^2$  と  $R^4$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^3$  と  $R^4$  が互いに連結して環を形成していてもよく、

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

15  $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

$Y$  は周期表第 16 族の原子を示す。)

前記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物として好適な例  
20 としては、下記一般式 (II) で表される遷移金属イミン化合物がある。



(式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、

- $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、
- 5 アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示し、
- 10  $R^{11}$ は、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、
- 15 ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示し、

- また $R^7$ と $R^9$ が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^8$ と $R^{10}$ が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^8$ と $R^{11}$ が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^9$ と $R^{10}$ が互いに連結して環を形成していてもよく、
- 20 成していてもよく、

$R^{12} \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、

- 5 -

エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示し、

- 5  $R^{12} \sim R^{16}$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基であり、また  $R^{12} \sim R^{16}$  で示される基のうちの 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

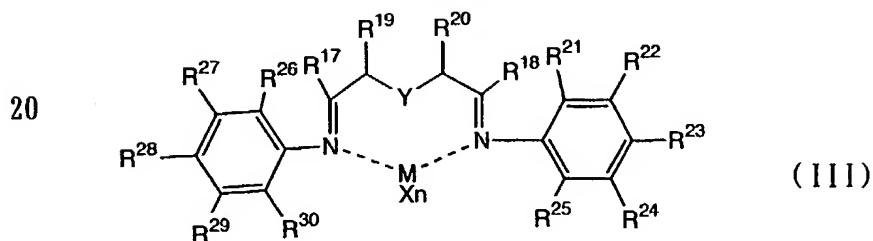
$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

- $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、  
10 炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、

$n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

$Y$  は周期表第 16 族の原子を示す。

- 15 さらに前記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物の他の好適例として、下記一般式 (III) で表される遷移金属イミン化合物がある。



(式中、 $M$  は周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、

$R^{17} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハ

ロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物  
残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ  
基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、  
エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミ  
5 ノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、  
カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基な  
どを示し、

また  $R^{17}$  と  $R^{19}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{18}$  と  
 $R^{20}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{19}$  と  $R^{20}$  が互いに  
10 連結して環を形成していてもよく、

$R^{21} \sim R^{30}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハ  
ロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物  
残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ  
基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、  
15 エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミ  
ノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、  
カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基な  
どを示し、

$R^{21} \sim R^{25}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ  
20  $R^{26} \sim R^{30}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また  $R^{21} \sim R^{25}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{26} \sim R^{30}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、



- 7 -

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、 $n$ が2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

5 Yは周期表第16族の原子を示す。

本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させる。

#### 図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

15 なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

20 (A) 遷移金属イミン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

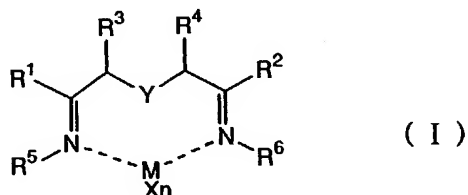
(B-3) 遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とから形成されている。

まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

#### (A) 遷移金属イミン化合物

- 5 本発明における (A) 遷移金属イミン化合物は、下記の一般式 (I) で表される化合物である。以下に説明する。



10

式中、Mは周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第 8、9 族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが好ましい。

- 15  $R^1 \sim R^4$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示す。

- 20 ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ～ 20 の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が 6 ～

20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10 ヘテロ環式化合物残基としては、含窒素複素環、含酸素複素環、含イオウ複素環等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

酸素含有基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボンキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、酸無水物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

15 窒素含有基としては、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、及び、アンモニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20 ホウ素含有基としてはボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

イオウ含有基としては、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スル

ホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

リン含有基としては、ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ケイ素含有基としては、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

10    ゲルマニウム含有基としては、炭化水素置換ゲルマニウム基、炭化水素置換ゲルマニウムのゲルマニウムエーテル基、ゲルマニウム置換アルキル基、ゲルマニウム置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

15    スズ含有基としては、炭化水素置換スタニル基、炭化水素置換スズのスタニルエーテル基、スズ置換アルキル基、スズ置換アリール基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

20    また  $R^1$  と  $R^5$ 、 $R^2$  と  $R^6$ 、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^2$  と  $R^4$ 、 $R^3$  と  $R^4$  各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子やイオウ原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、具体的には 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

$X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イ

オウ含有基、ケイ素含有基を示し、 $n$ が2以上の場合には、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロ  
5 アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが  
挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘ  
キシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；  
シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなど  
のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどの  
10 アルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどの  
アリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメ  
チルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナ  
フチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリー  
ル基が挙げられる。

15 炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素  
原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられ  
る。

酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポ  
キシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、  
20 ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメ  
トキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げら  
れる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した  
置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフ

ォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエン  
スルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソ  
プロチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、  
5 ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メ  
チルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネ  
ート、p-トルエン  
スルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベン  
ゼンスルフィネートなどのスルフィネート基  
が挙げられる。

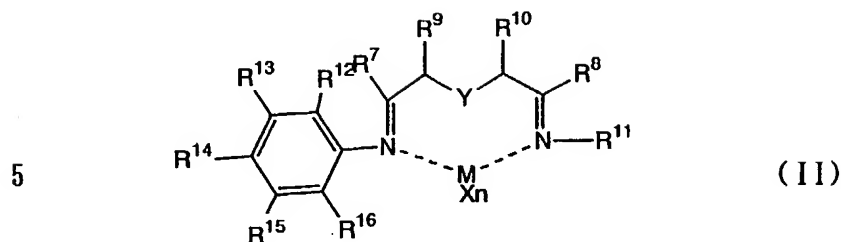
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ  
10 炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭  
化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロ  
ピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメ  
チルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、  
トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリ  
15 ルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチル  
シリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニ  
ルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基  
またはスルフォネート基が好ましい。

20 Yは周期表第16族の原子を示し、具体的には酸素原子、イオウ原  
子、セレン原子、テルル原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子ま  
たはイオウ原子である。

本発明では、前記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物の  
うち、好適な例としては下記一般式(II)で表される遷移金属イミン

化合物がある。



式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第8、9族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが  
10 好ましい。

$R^7 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、  
15 エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。  
20 炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数

- が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペタンニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1～20のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などでも良い。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

- 10 ヘテロ環式化合物残基としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含イオウ芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

- 炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

- 20 アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。



アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

- 5 アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

- 10 チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

- 15 イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

- 20 イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが

挙げられる。

R<sup>11</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、前述 R<sup>7</sup> ~ R<sup>10</sup> と同様の基を示す。より具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が 2 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ~ 20 の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が 6 ~ 20 のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数が 6 ~ 20 のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が 1 ~ 5 個置換した置換アリール基などでも良い。

ハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前述 R<sup>7</sup> ~ R<sup>10</sup> と同様の基を示す。より具体的には、前記炭化水素基にハロゲンが置換し

た基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含イオウ芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

炭化水素置換シリル基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

炭化水素置換シロキシ基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、前述の  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、前述の  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

アシル基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。

- 5 より具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカル

- 10 ボニル、チオフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

アミド基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

- イミド基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

アミノ基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

- イミノ基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、前述  $R^7 \sim R^{10}$  と同様の基を示す。より具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

また  $R^7$  と  $R^9$ 、 $R^8$  と  $R^{10}$ 、 $R^8$  と  $R^{11}$ 、 $R^9$  と  $R^{10}$  の各々が互いに  
5 連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子やイオウ原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

$R^{12} \sim R^{16}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物  
10 残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基な  
15 どを示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状の  
20 アルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が 2 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ~ 20 の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シ

クロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が1～20のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などでも良い。

- 5     ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

- ヘテロ環式化合物残基としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含イオウ芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基
- 10    を有しても良い。

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

- 15    炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

- 20    アルキルチオ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェ

ニル、チオナフチル等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、  
p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

- エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、  
5 メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカル  
ボニルなどが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、  
チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げら  
れる。

- 10 アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、  
N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙  
げられる。

- アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、  
15 ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピ  
ルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホ  
ン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

- 20 スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メ  
チルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙  
げられる。

$R^{12} \sim R^{16}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また  
 $R^{12} \sim R^{16}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を

形成していてもよく、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

n は、M の価数を満たす数であり、具体的には 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、n が 2 以上の場合には、X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

10     ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；  
15     シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナ  
20     フチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

炭素原子数が 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。



酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

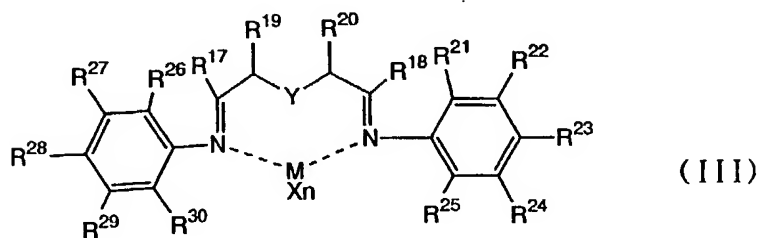
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 20 の炭化水素基またはスルフォネート基が好ましい。

Y は周期表第 16 族の原子を示し、具体的には酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子またはイオウ原子である。

さらに本発明において、前記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物のうち、他の好適な例としては、下記一般式 (III) で表される遷移金属イミン化合物がある。

10



式中、M は周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、鉄、ルテニウム、オスニウム、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの周期表第 8、9 族の遷移金属原子であることが好ましく、特に鉄、コバルトが好ましい。

R<sup>17</sup> ～ R<sup>20</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基な

どを示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ  
5 プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペン  
チル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状の  
アルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～  
20の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数  
が2～20の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シ  
クロブタニル、シクロペントニル、シクロヘキシル、アダマンチルな  
10 どの炭素原子数が3～20の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シ  
クロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が6～20のア  
リール基；また、これらに前記炭素原子数が1～20のアルキル基、  
炭素原子数が6～20のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基  
などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などでも良い。

15 ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換  
した基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン  
等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等  
の含イオウ芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基  
20 を有しても良い。

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチル  
シリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエ  
チルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙  
げられる。

炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

- アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

- 10 アリールチオ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

- 15 エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

- 20 アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、

ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

また  $R^{17}$  と  $R^{19}$ 、 $R^{18}$  と  $R^{20}$ 、 $R^{19}$  と  $R^{20}$  の各々が互いに連結して芳香族環、脂肪族環や窒素原子やイオウ原子、酸素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有してもよい。

$R^{21} \sim R^{30}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基などを示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状の

アルカン；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ～ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルケン；プロパルギルなど炭素原子数が 2 ～ 20 の直鎖もしくは分岐状のアルキン；シクロプロパニル、シクロブタニル、シクロペンタニル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 20 の環状炭化水素；フェニル、ナフチル、シクロペンタジエニル、インデニル基などの炭素原子数が 6 ～ 20 のアリール基；また、これらに前記炭素原子数が 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数が 6 ～ 20 のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基などの置換基が 1 ～ 5 個置換した置換アリール基などでも良い。

- 10 ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピリジン、ピリミジン、キノリン等の含窒素芳香環、フラン、ピラン等の含酸素芳香環、チオフェン等の含イオウ芳香環などがあり、またこれらのヘテロ元素を含む置換基を有しても良い。

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

- 20 炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、チオメチル、チオエチル等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

- 5     アリールチオ基として具体的には、チオフェニル、メチルチオフェニル、チオナフチル等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アシル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

- 10    エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、チオアセチル、チオベンゾイル、チオメトキシカルボニル、チオフェノキシカルボニル、などが挙げられる。

- 15    アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

- 20    アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが挙げられる。

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。

R<sup>21</sup>~R<sup>25</sup>のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ  
5 R<sup>26</sup>~R<sup>30</sup>のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、またR<sup>21</sup>~R<sup>25</sup>で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、R<sup>26</sup>~R<sup>30</sup>で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有  
10 してもよい。

nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には1~8、好ましくは1~5、より好ましくは1~3の整数である。

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、  
15 炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロ  
20 アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどの



アルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどの  
アリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメ  
チルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナ  
フチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリー  
5 ル基が挙げられる。

炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素  
原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられ  
る。

酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポ  
10 キシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、  
ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメ  
トキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げら  
れる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した  
15 置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフ  
ォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-ト  
ルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイ  
ソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、  
ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メ  
20 チルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネ  
ート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネ  
ート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基  
が挙げられる。

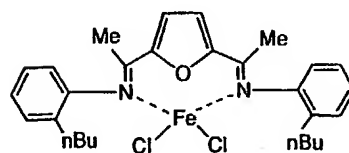
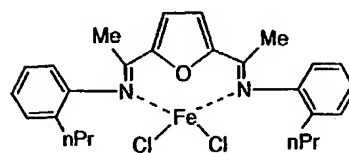
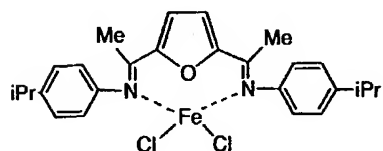
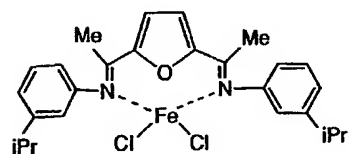
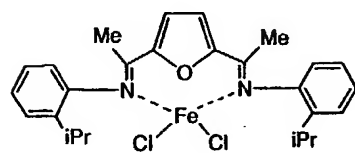
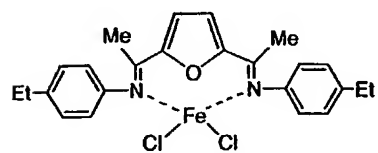
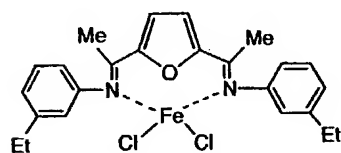
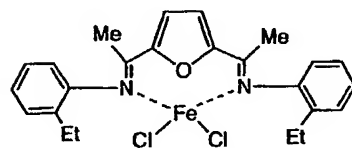
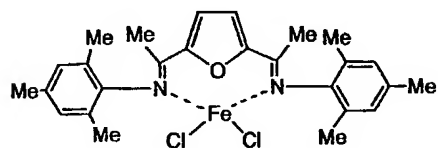
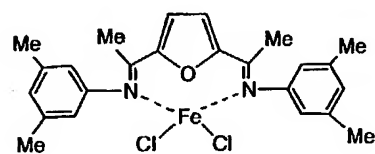
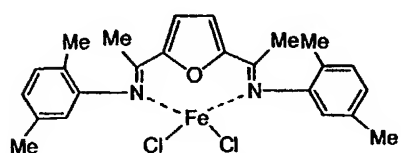
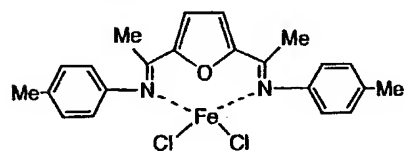
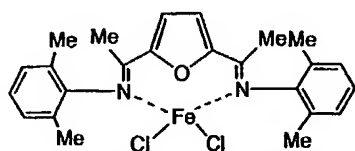
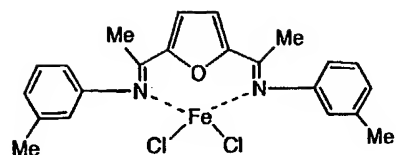
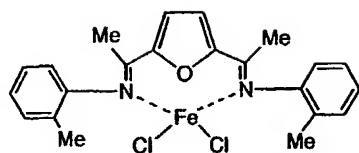
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ

- 炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、
- 5 トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

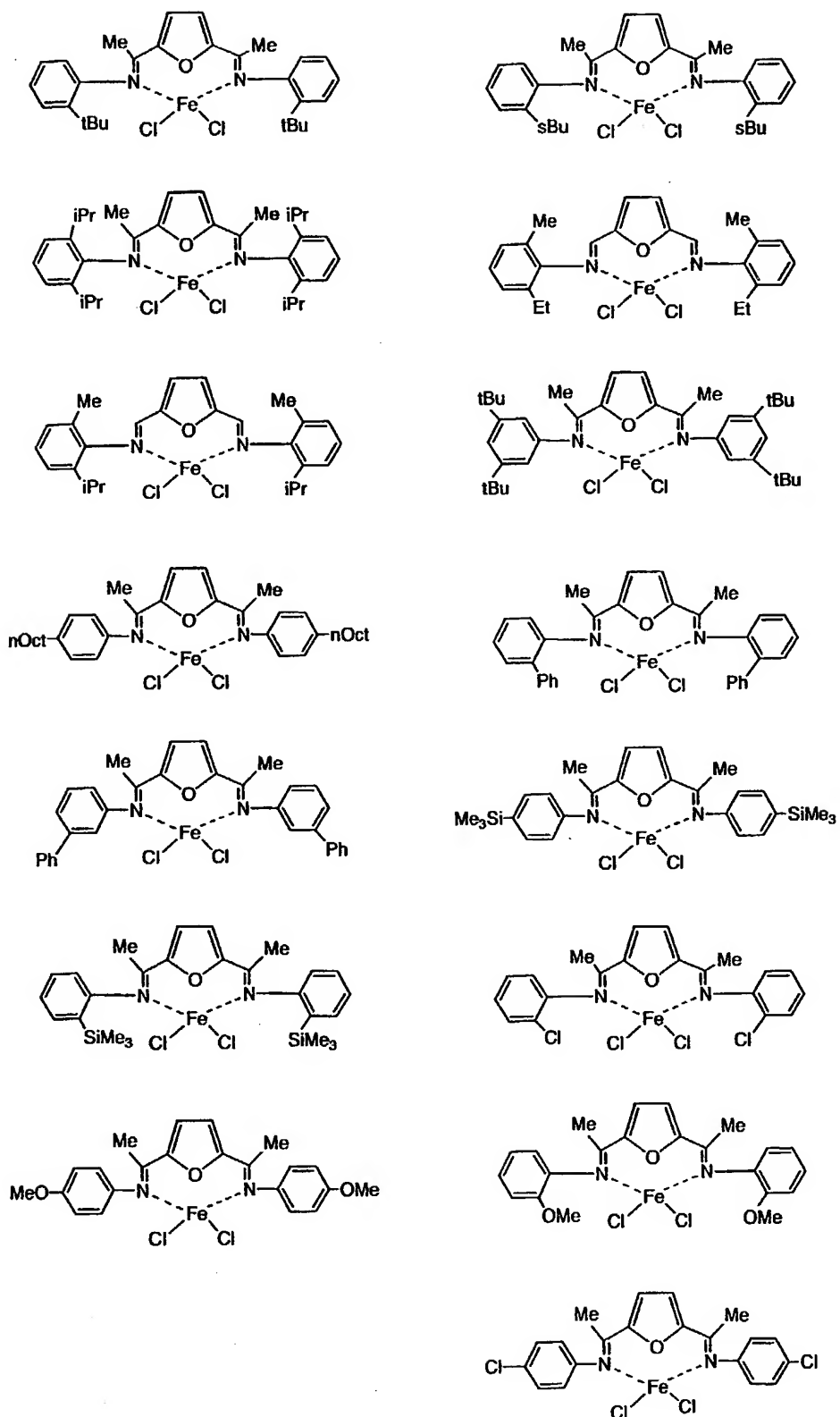
- これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基
- 10 またはスルフォネート基が好ましい。

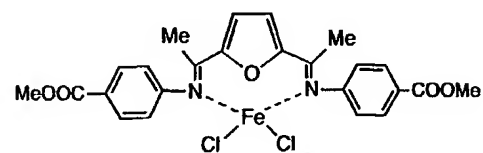
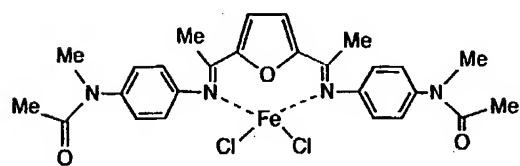
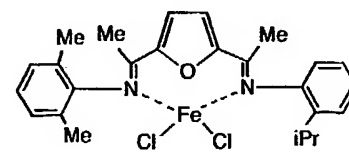
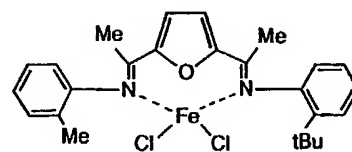
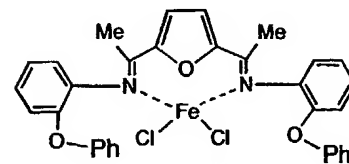
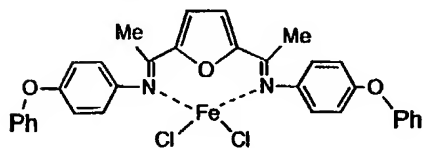
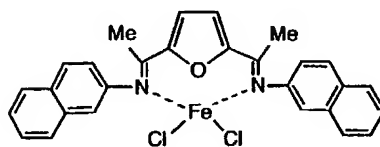
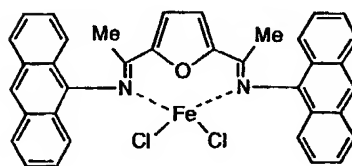
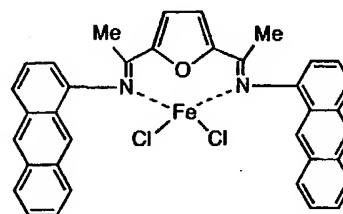
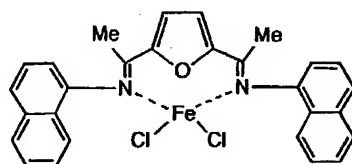
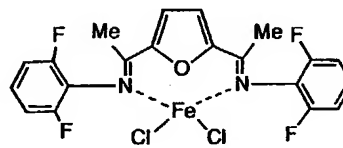
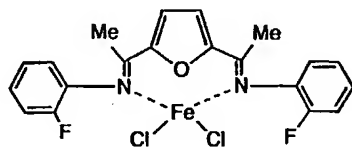
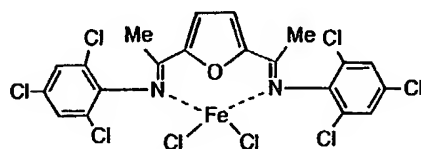
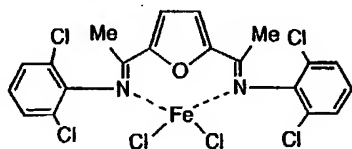
Yは周期表第16族の原子を示し、具体的には酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子またはイオウ原子である。

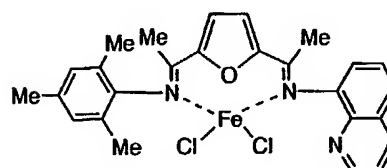
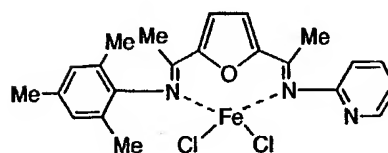
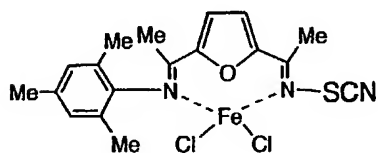
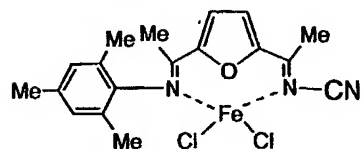
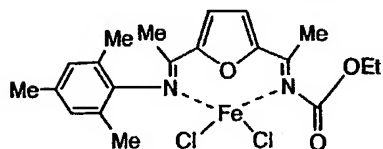
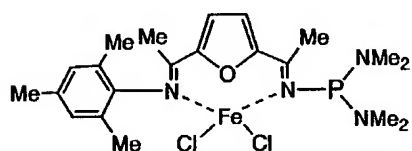
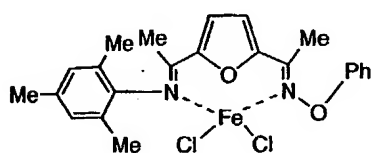
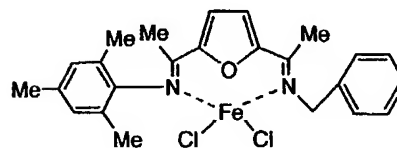
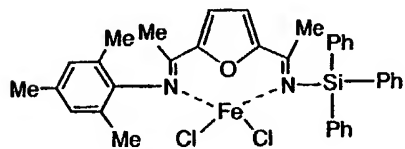
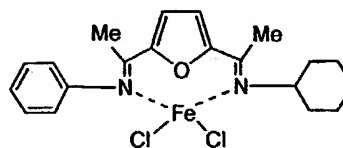
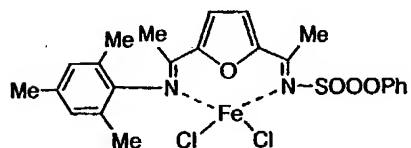
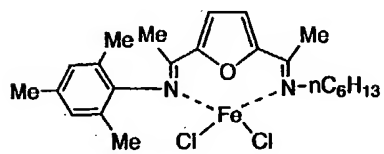
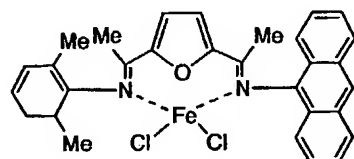
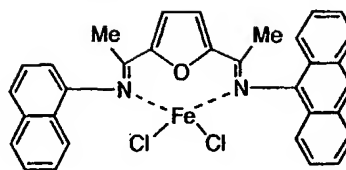
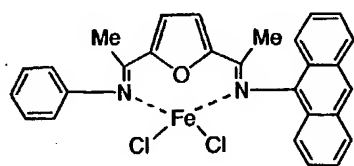
- 以下に、上記一般式(I)～(III)のいずれかで表される遷移金属
- 15 属イミン化合物の具体例を以下に示す。



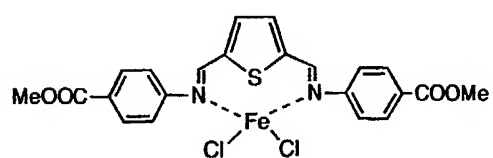
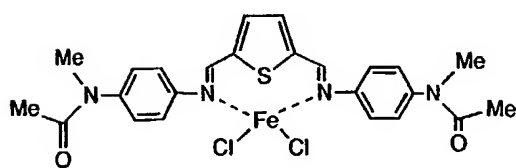
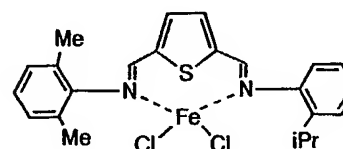
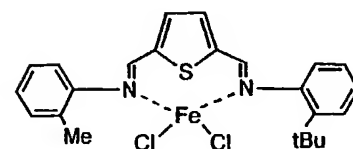
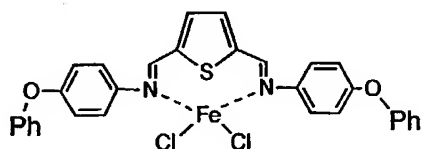
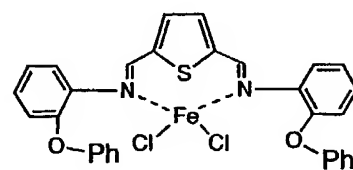
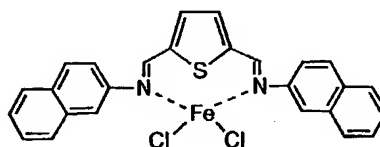
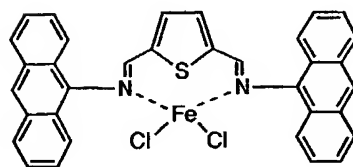
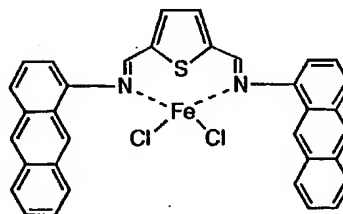
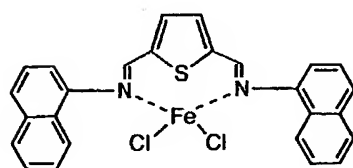
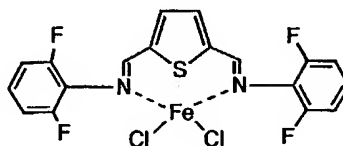
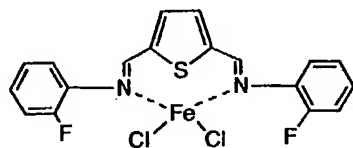
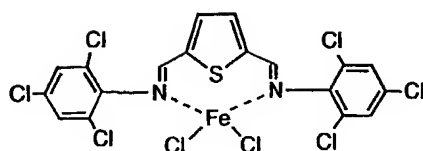
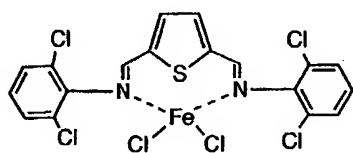
- 34 -

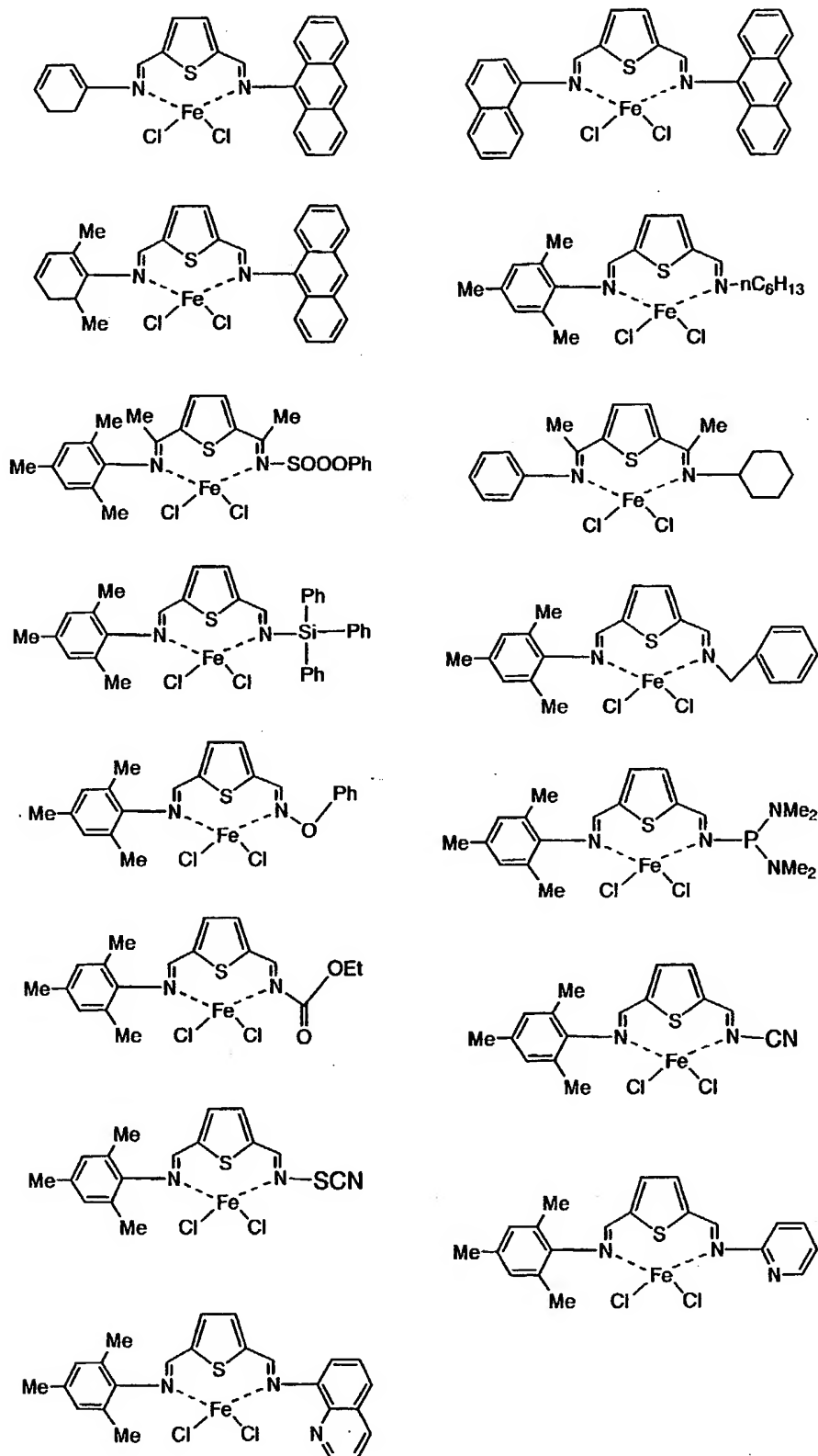




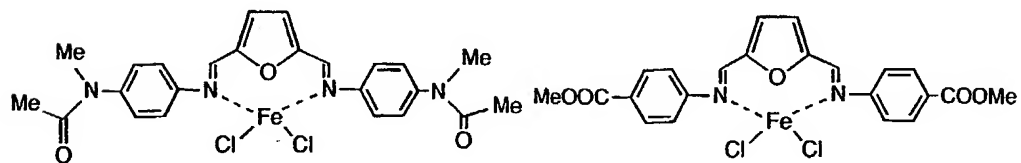
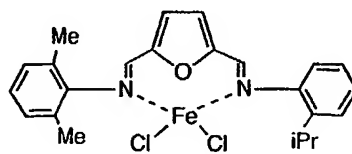
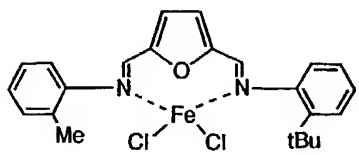
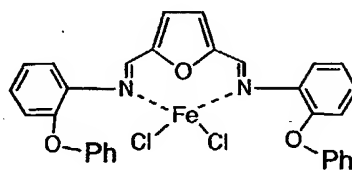
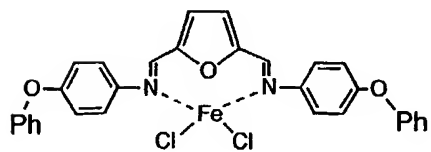
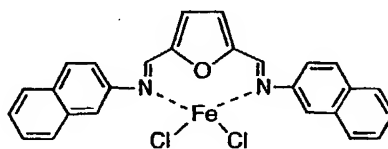
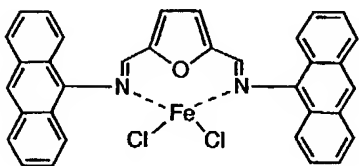
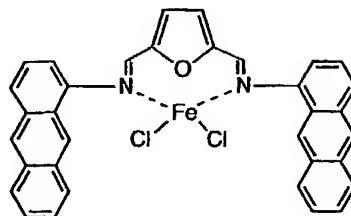
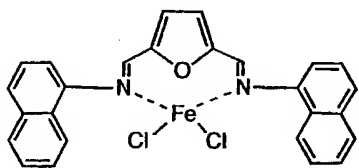
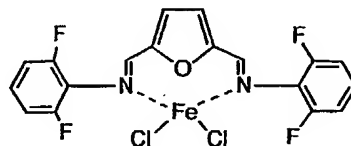
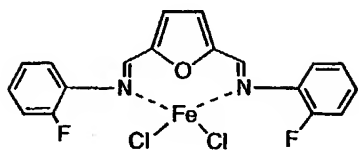
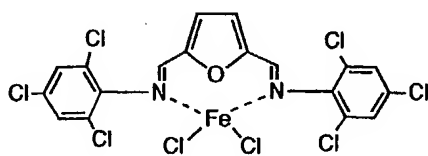
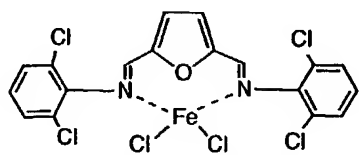


- 37 -

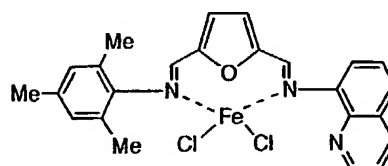
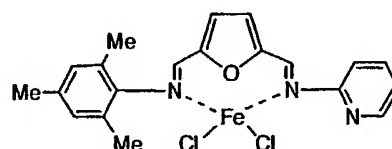
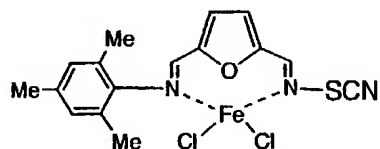
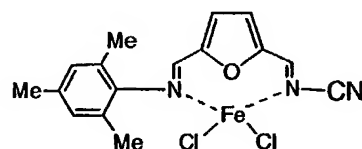
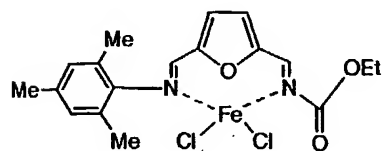
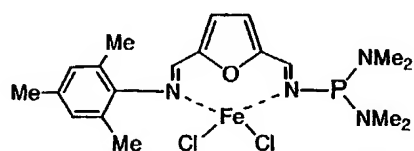
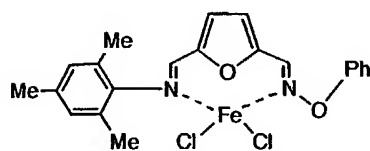
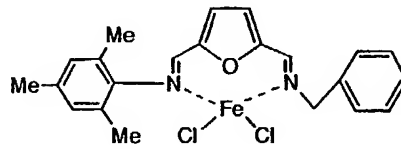
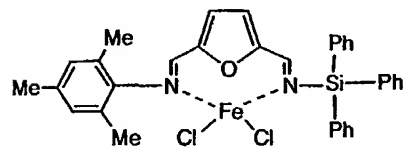
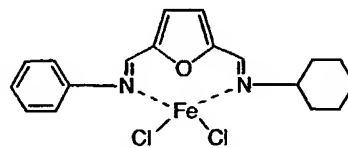
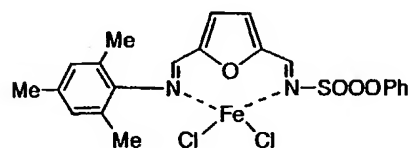
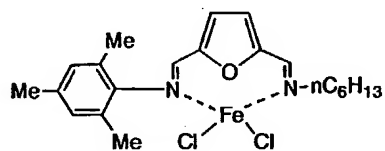
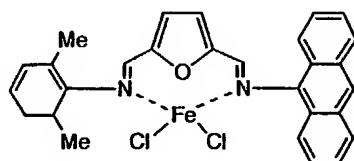
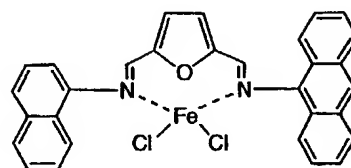
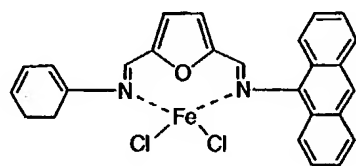




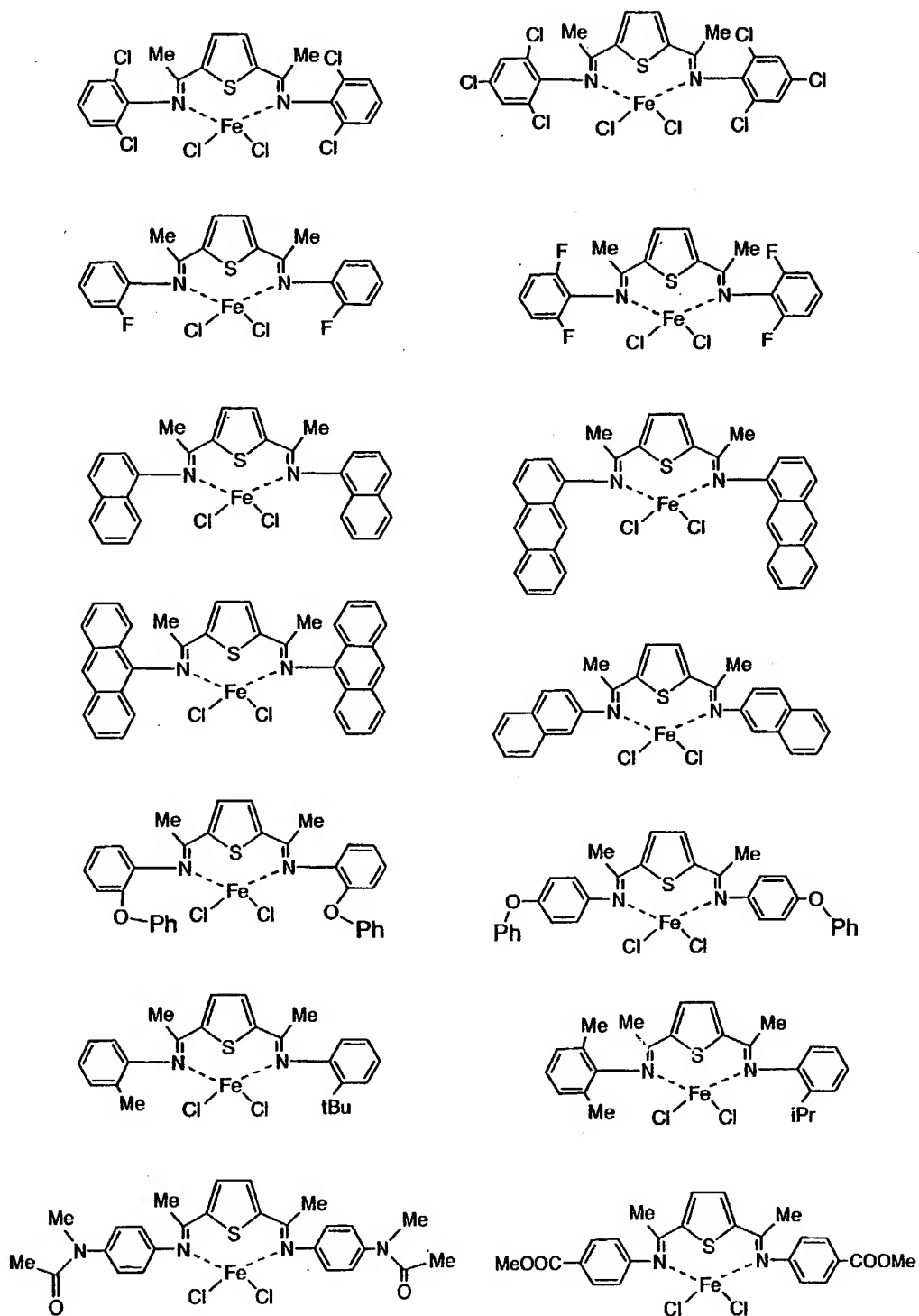




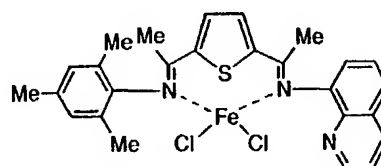
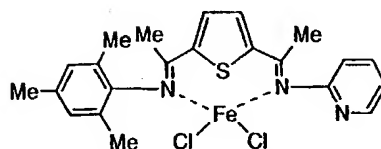
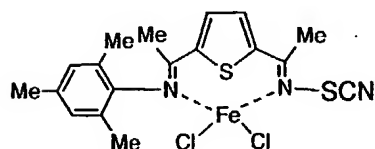
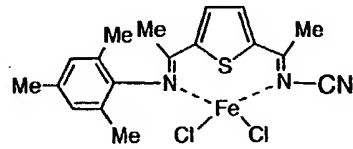
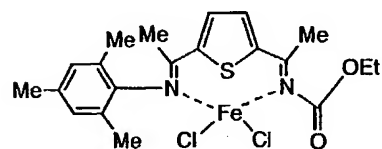
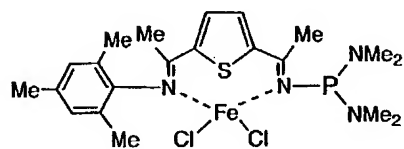
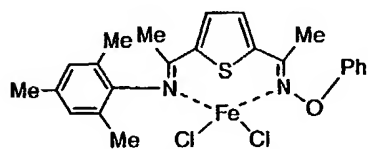
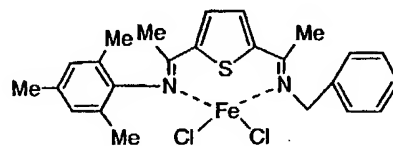
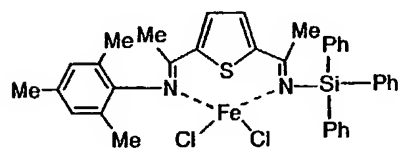
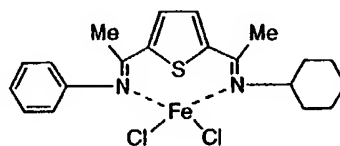
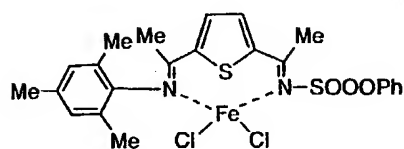
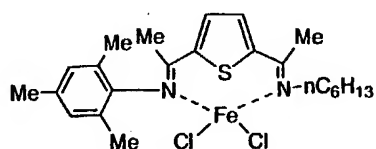
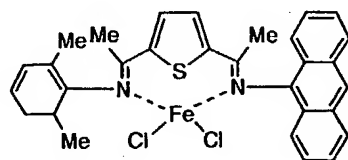
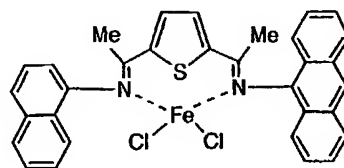
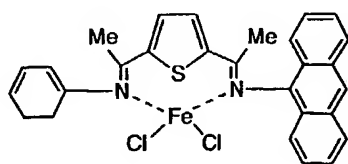
- 40 -

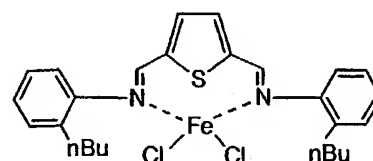
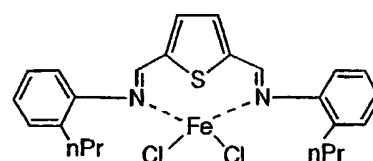
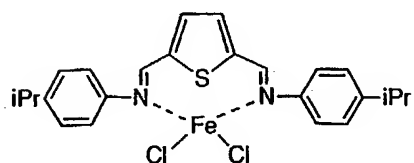
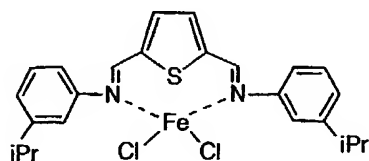
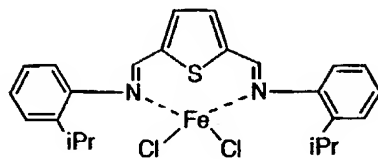
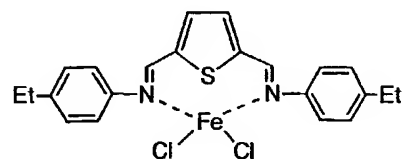
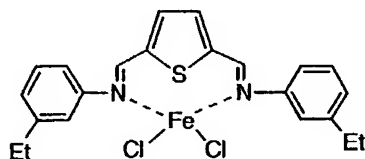
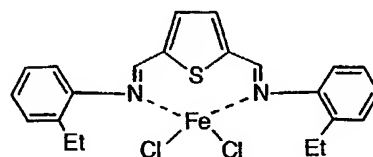
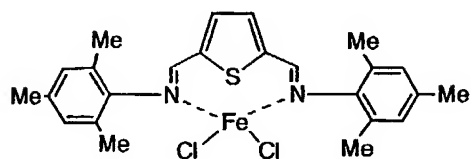
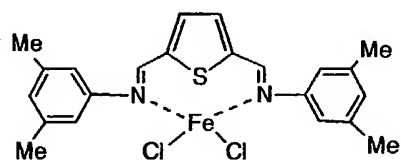
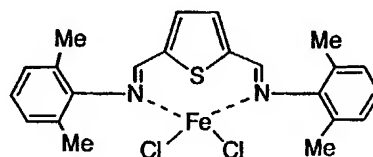
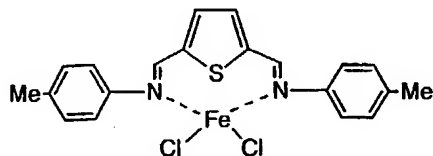
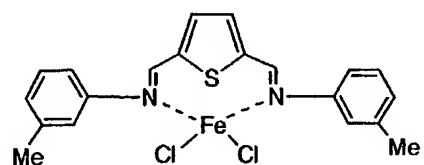
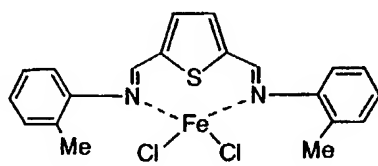


- 41 -

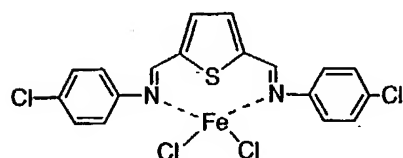
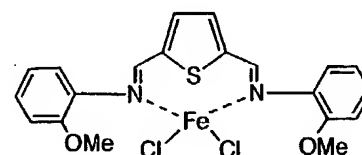
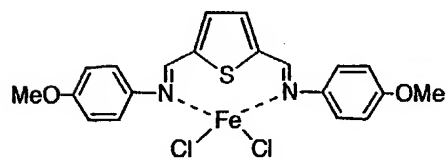
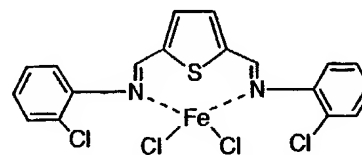
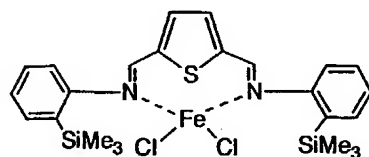
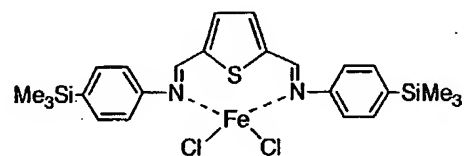
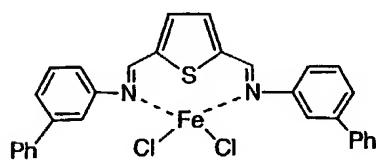
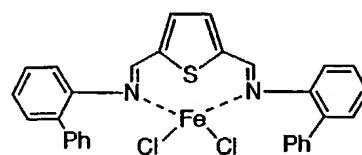
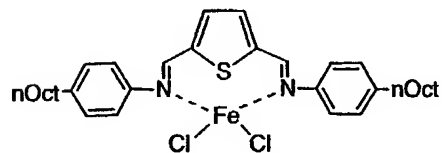
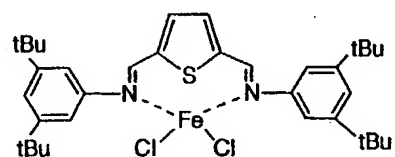
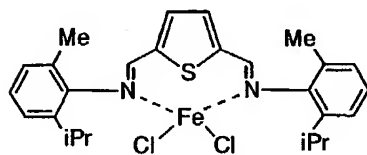
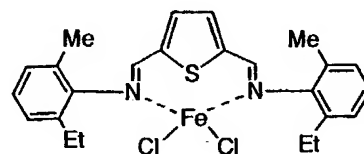
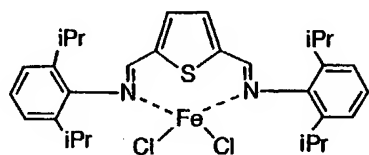
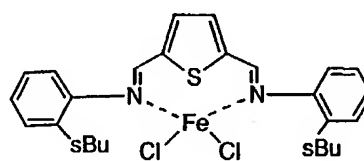
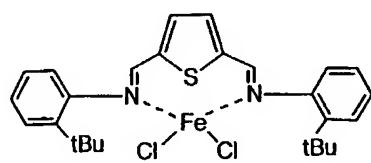


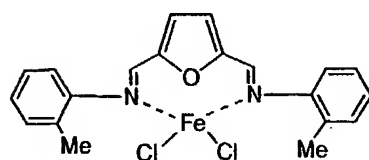
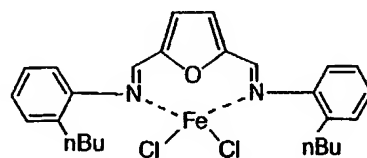
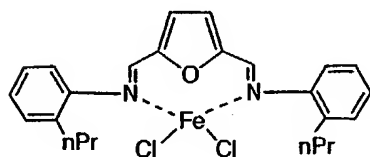
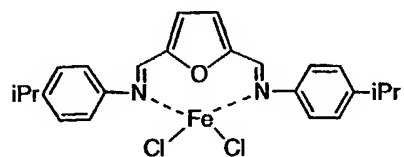
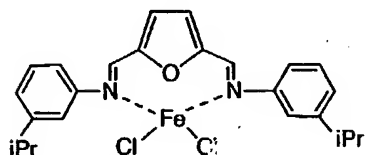
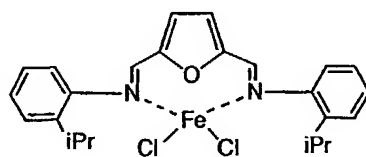
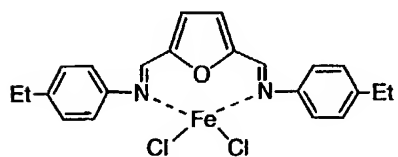
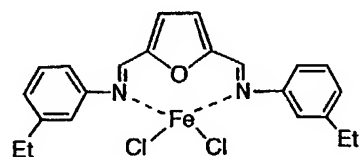
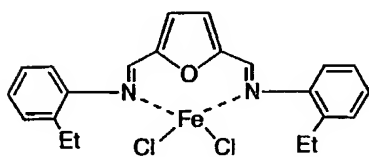
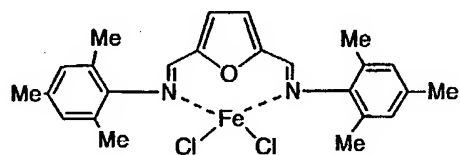
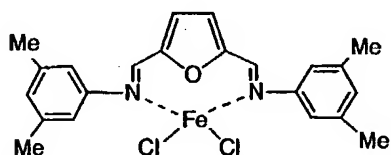
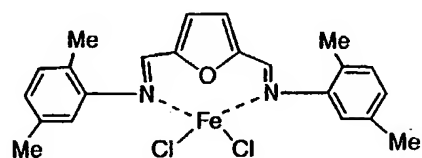
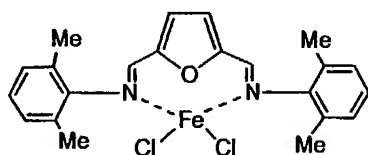
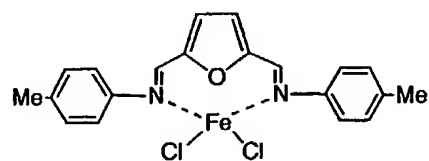
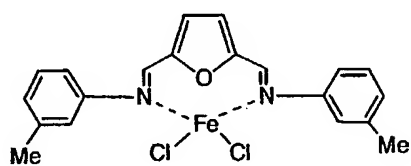
- 42 -

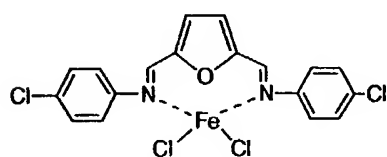
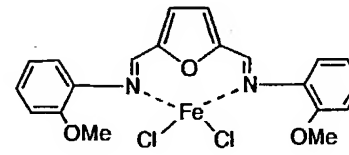
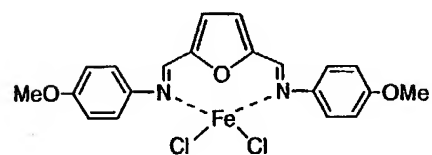
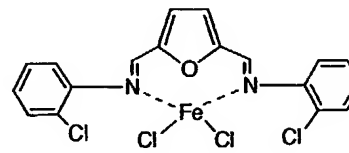
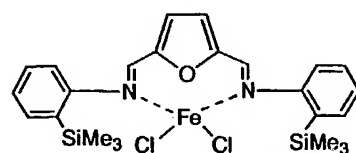
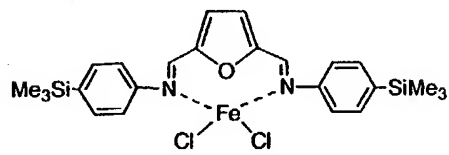
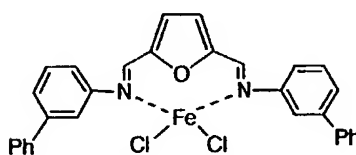
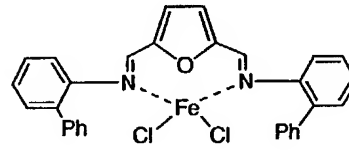
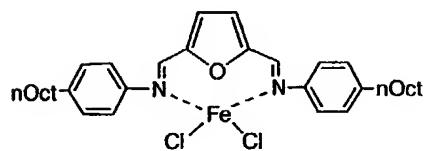
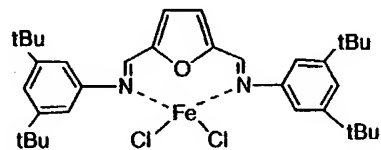
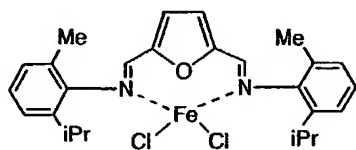
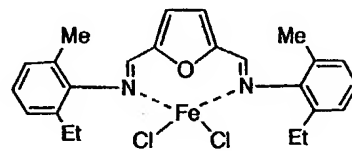
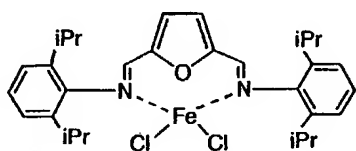
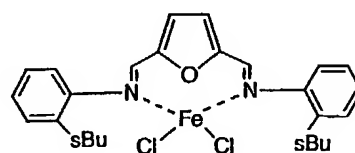
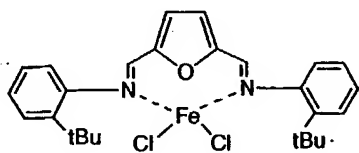




— 44 —

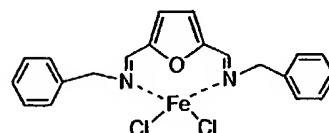
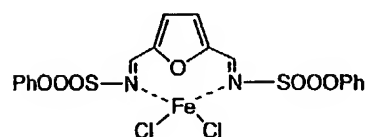
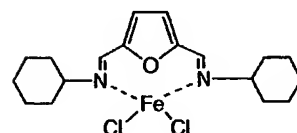
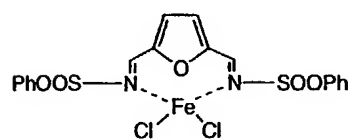
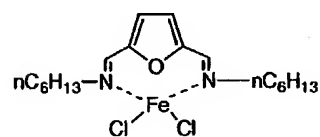
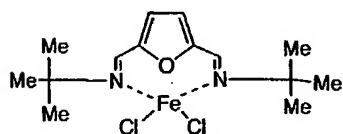
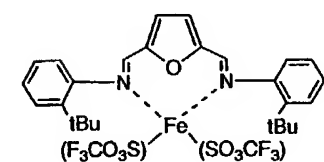
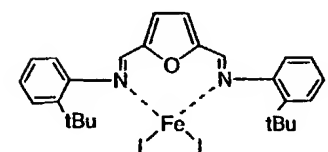
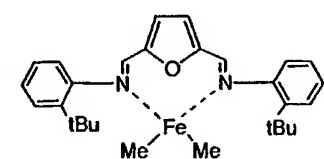
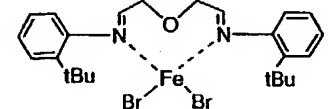
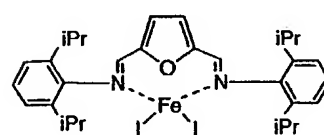
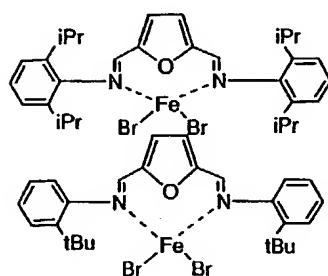
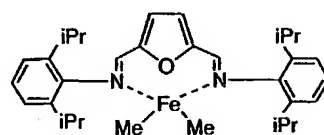
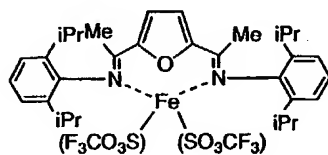
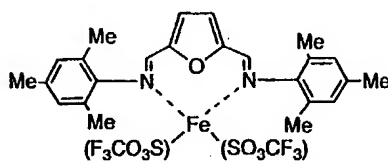
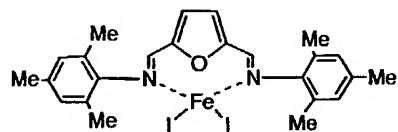
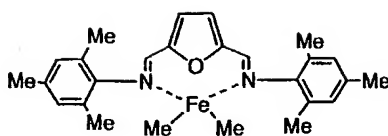
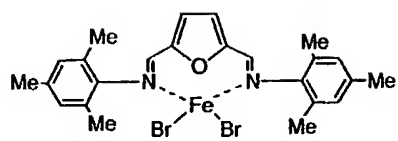


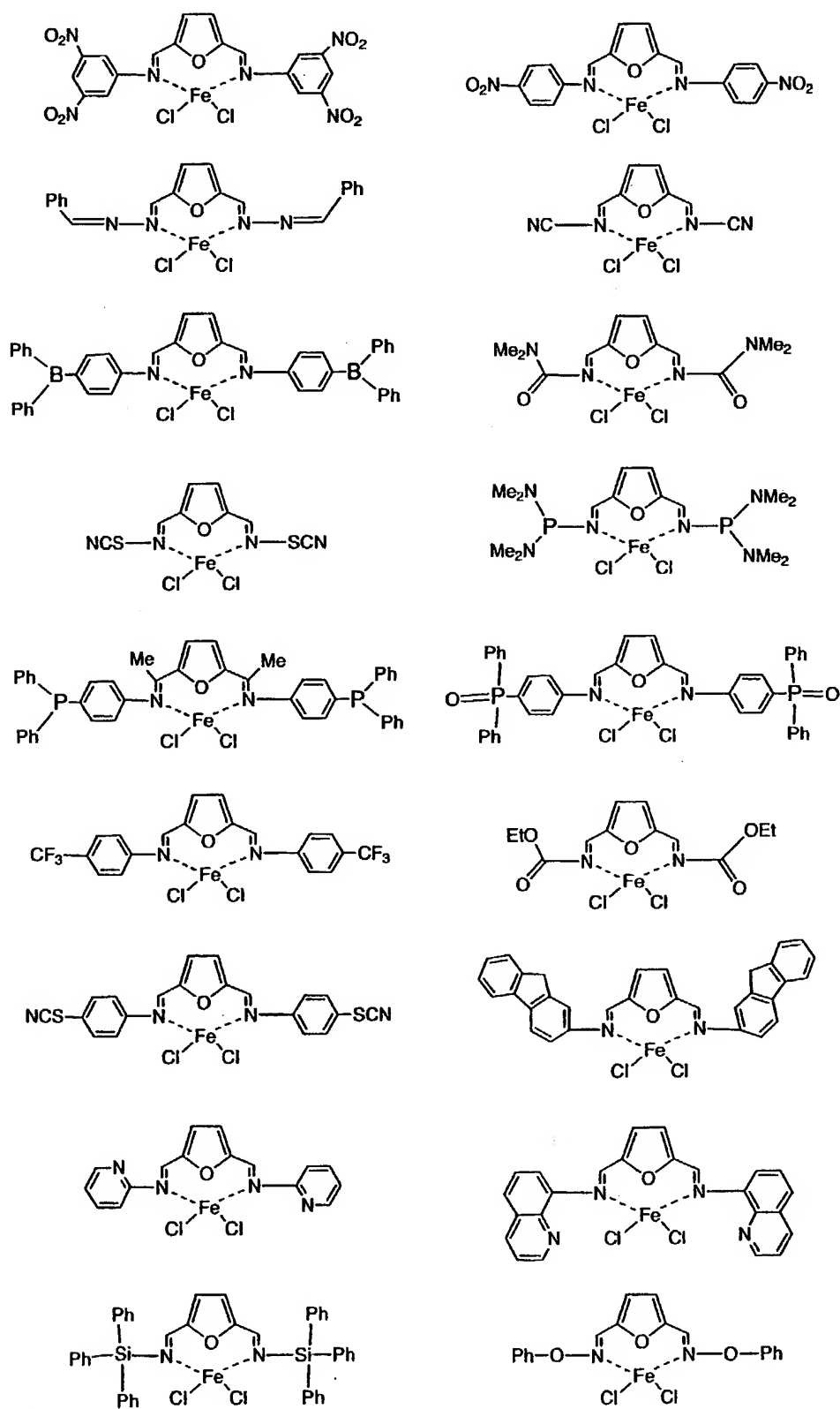


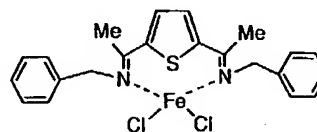
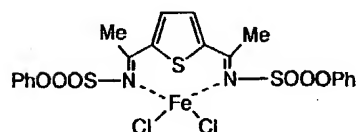
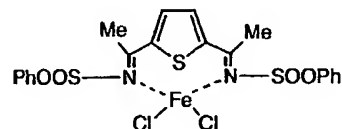
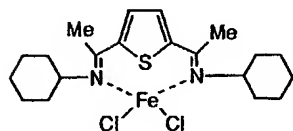
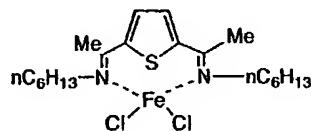
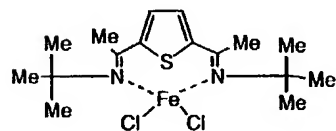
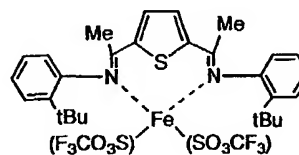
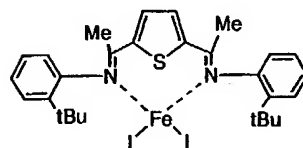
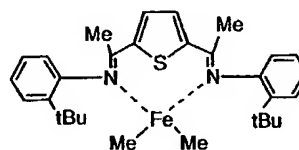
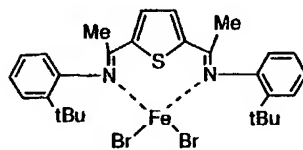
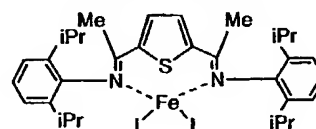
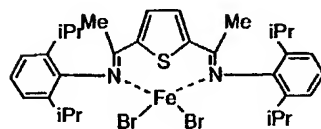
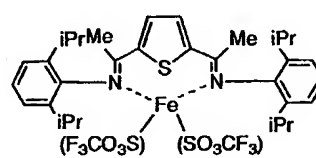
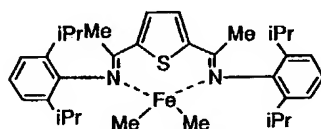
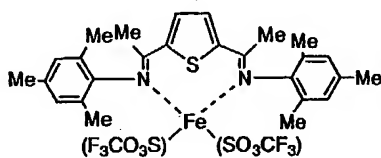
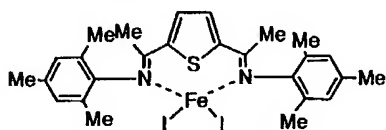
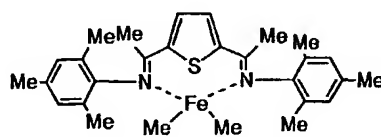
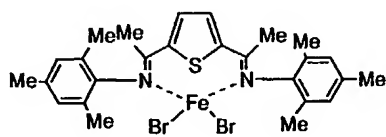




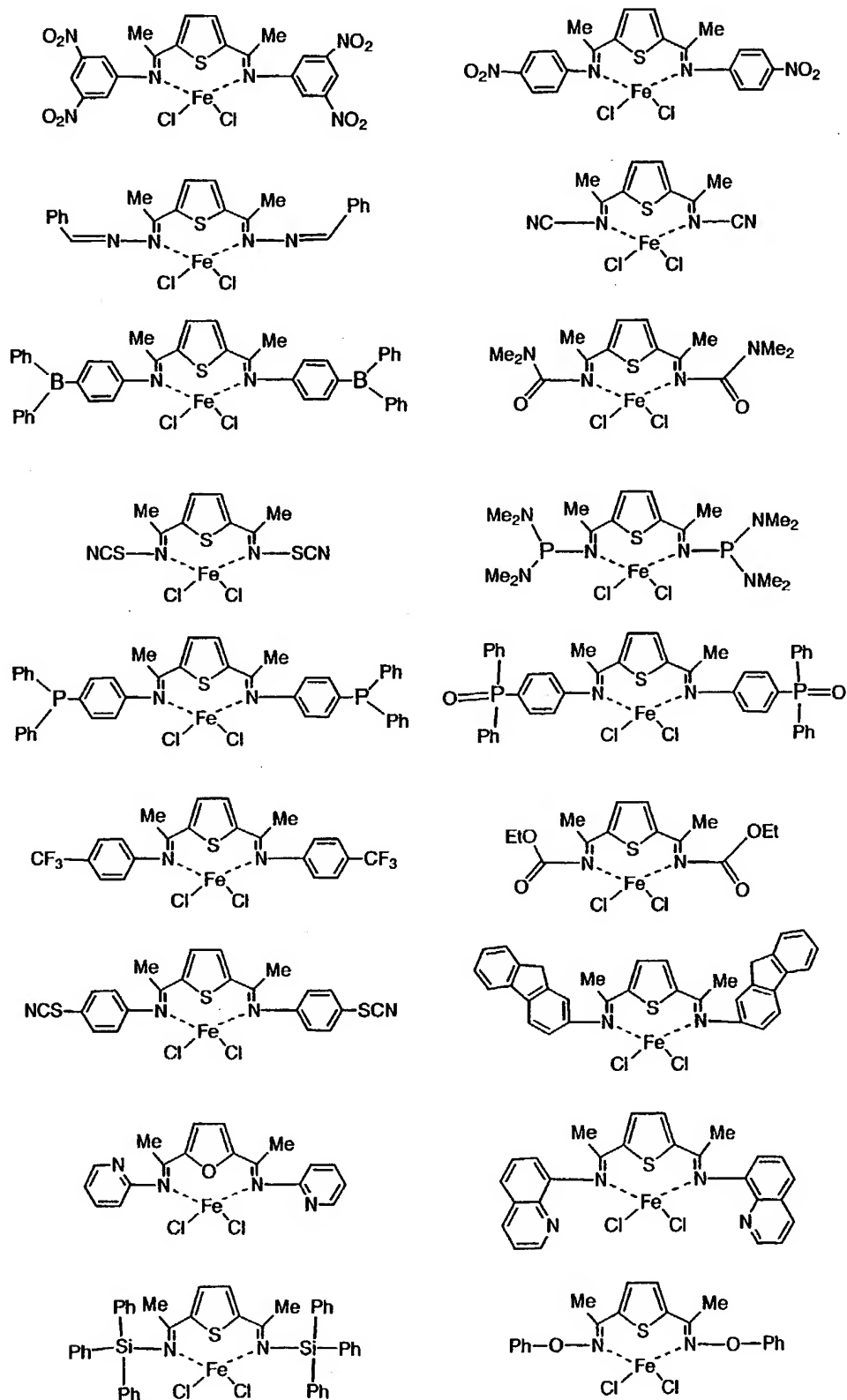
- 47 -

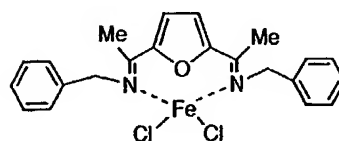
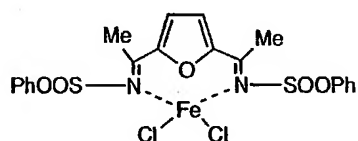
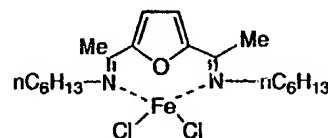
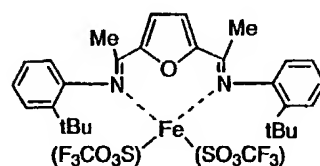
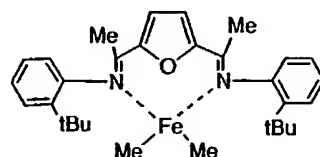
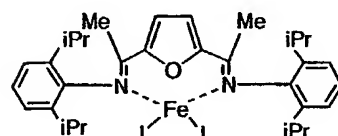
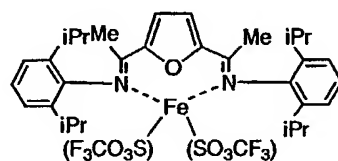
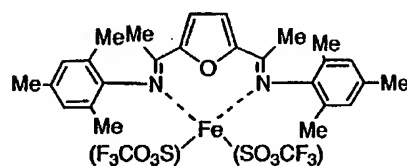
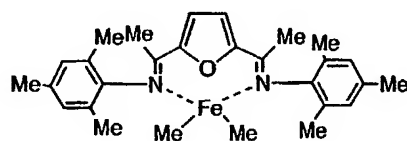
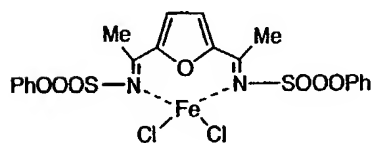
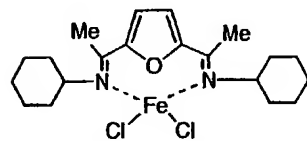
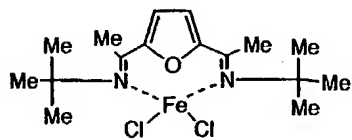
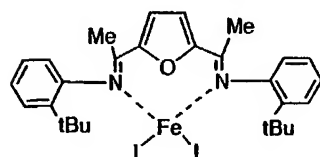
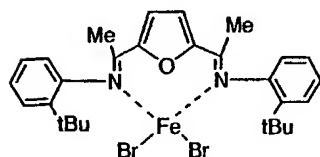
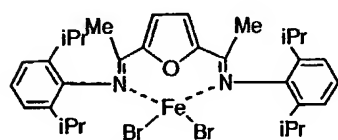
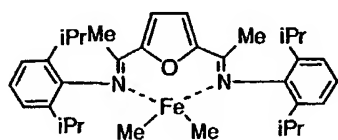
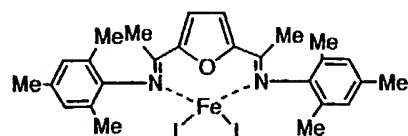
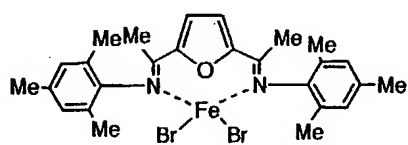




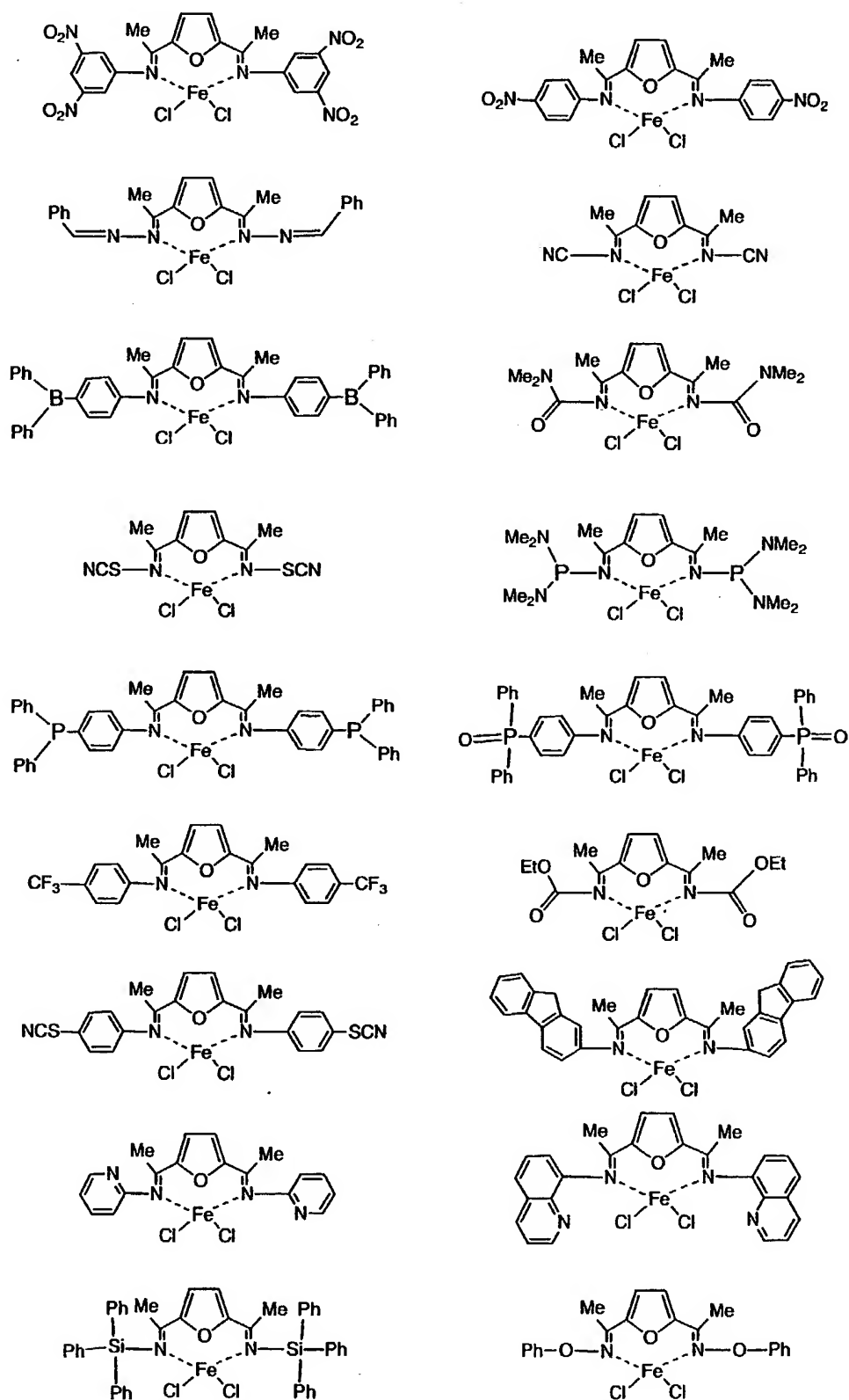


- 50 -

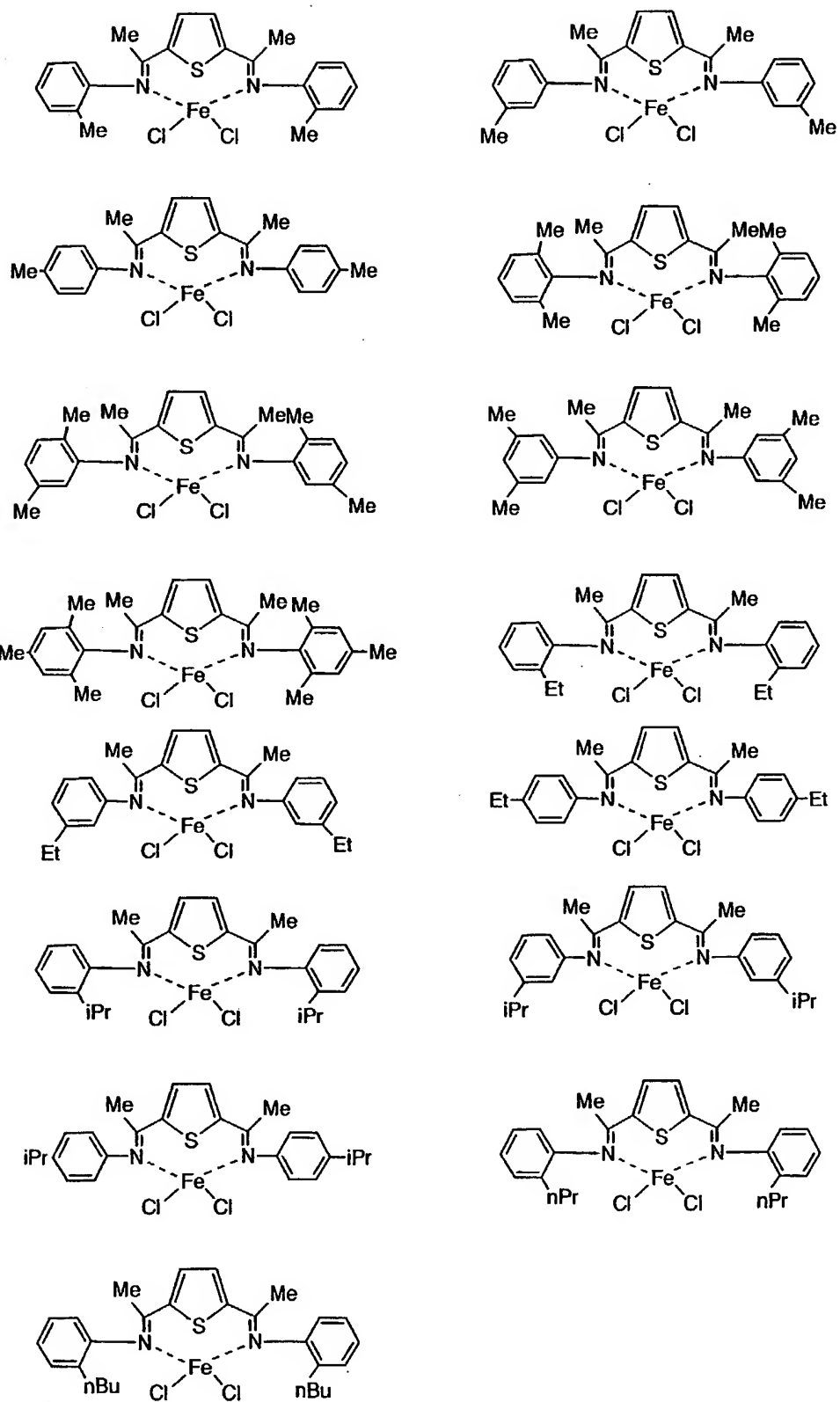




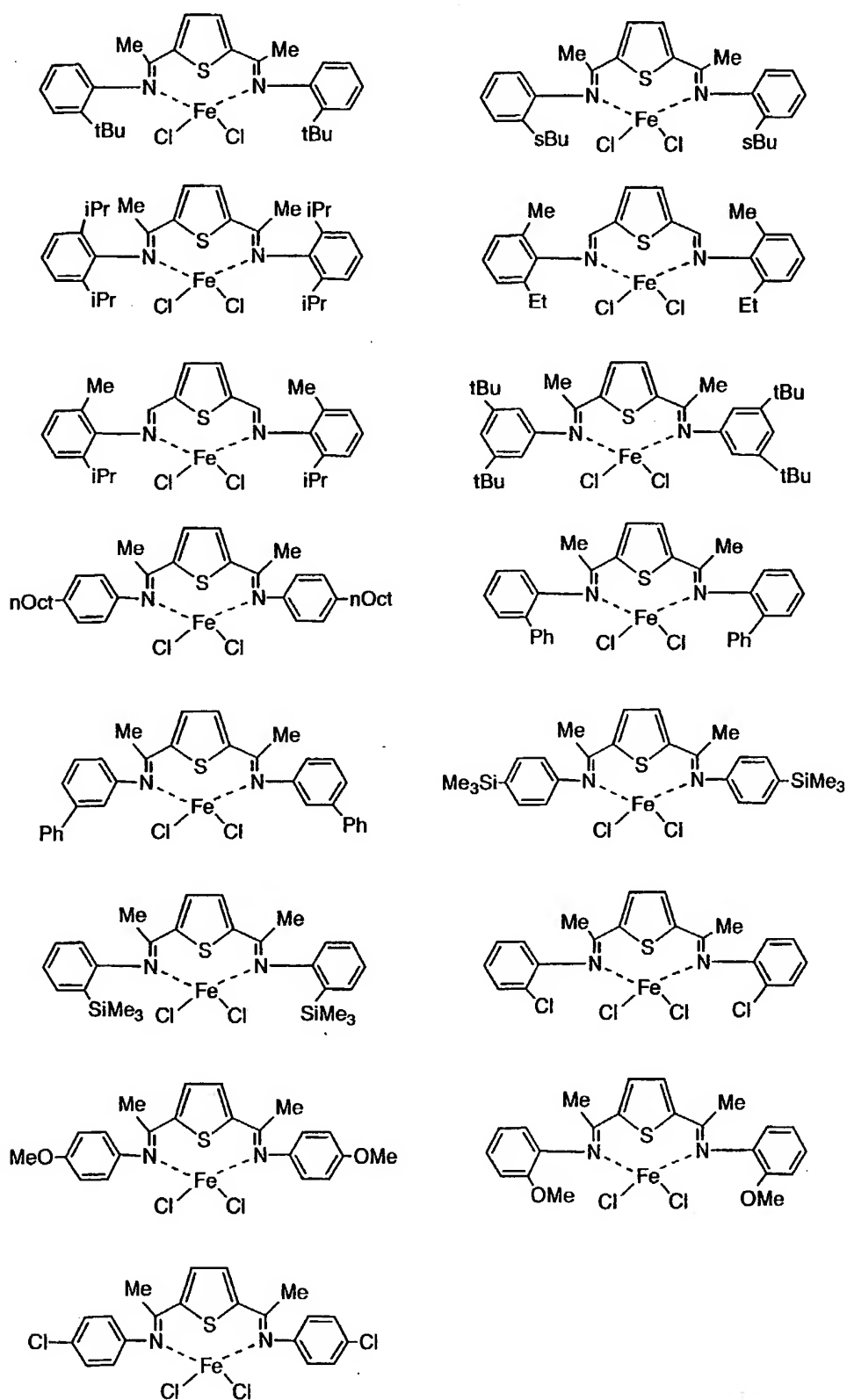
- 52 -



- 53 -



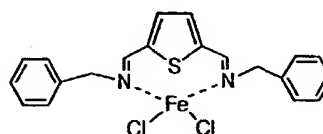
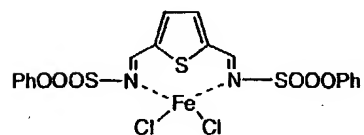
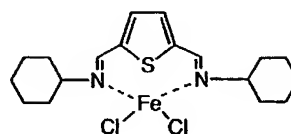
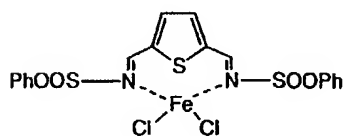
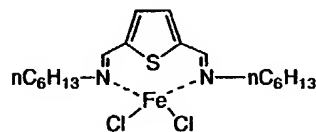
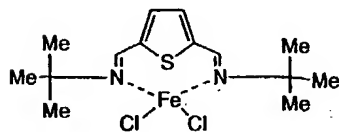
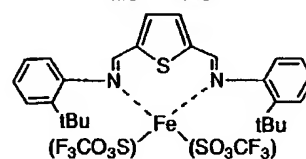
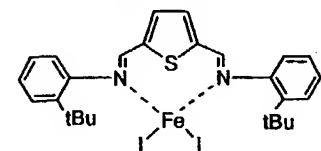
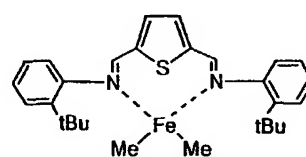
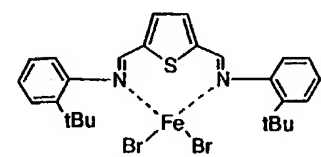
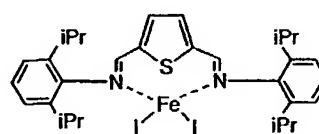
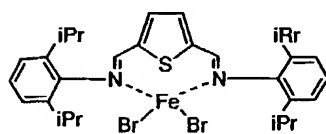
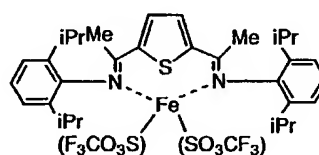
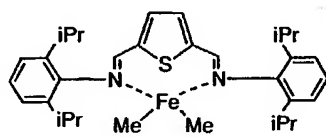
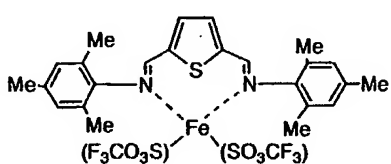
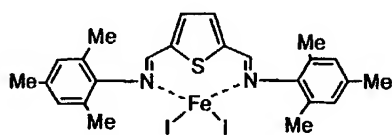
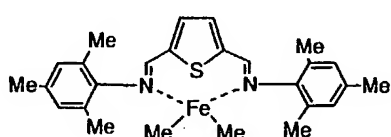
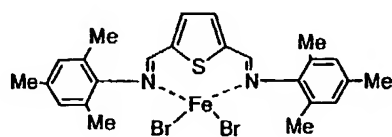
— 54 —



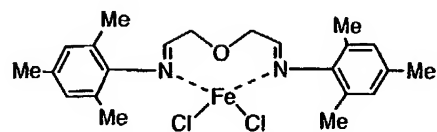
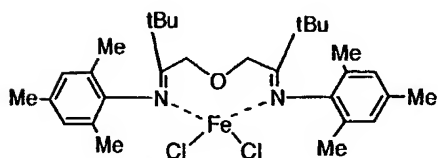
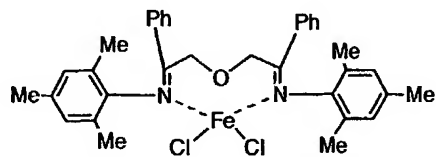
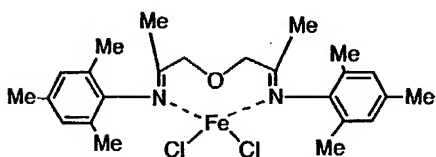
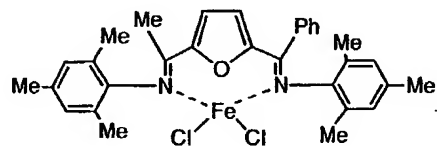
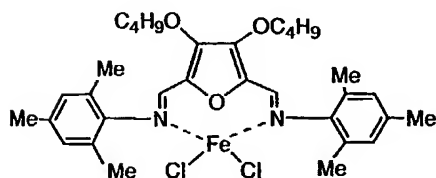
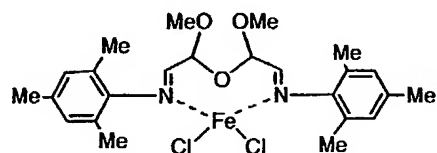
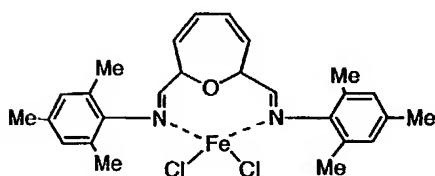
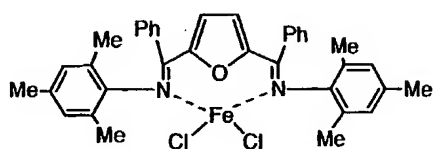
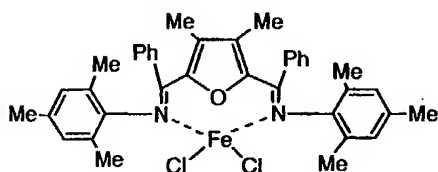
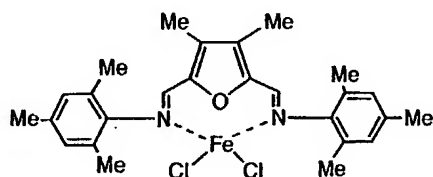
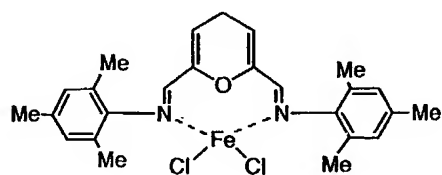




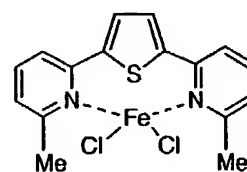
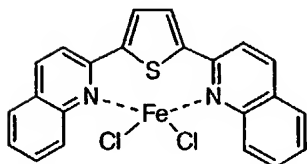
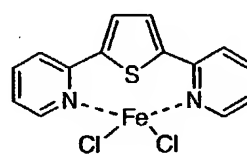
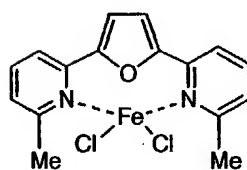
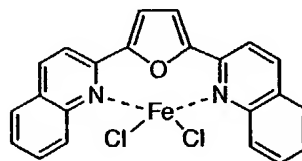
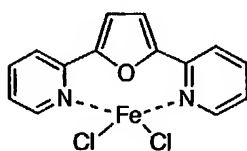
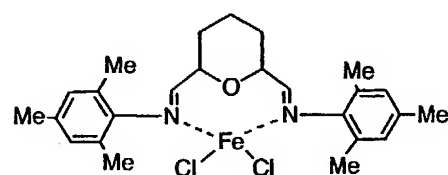
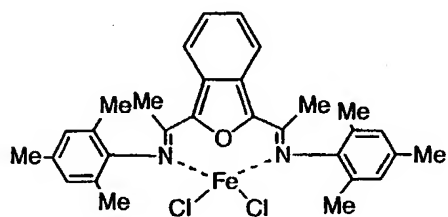
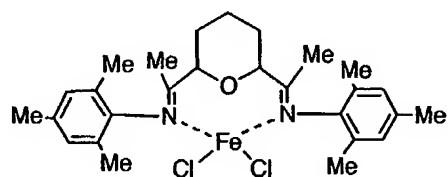
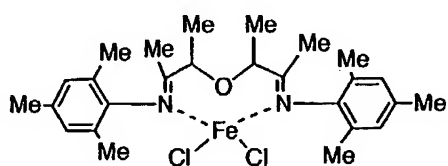
— 56 —

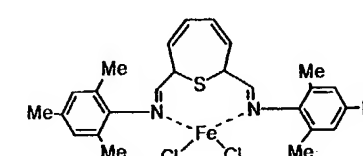
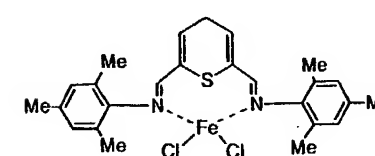
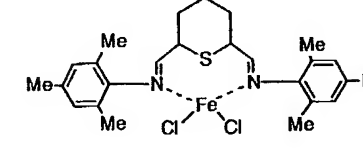
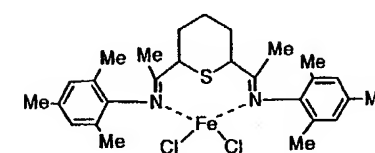
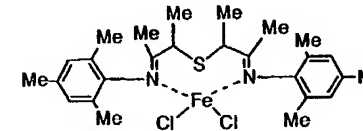
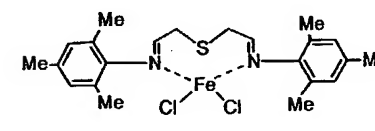
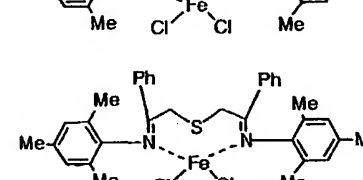
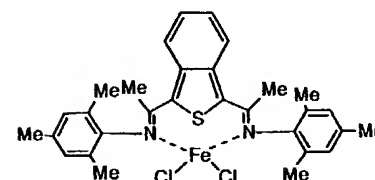
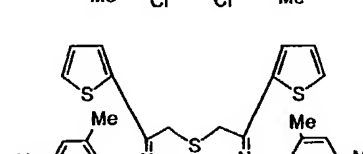
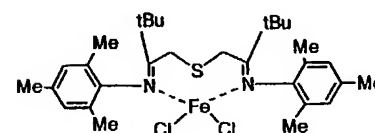
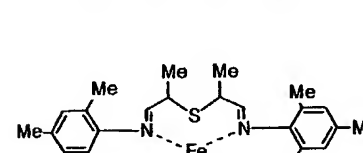
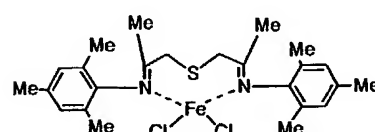
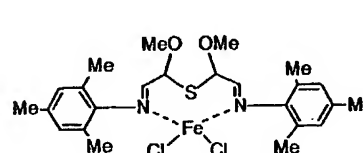
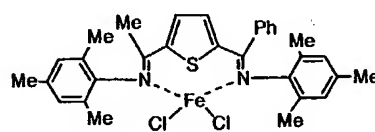
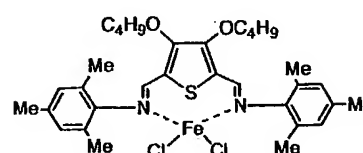
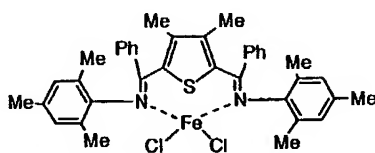
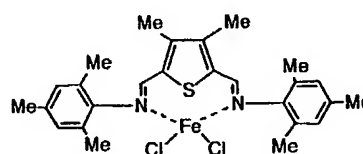
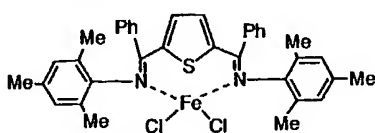


- 57 -



— 58 —





なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはi-プロピル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクチル基、Phはフェニル基を示す。

- 5 本発明では、上記のような化合物において、鉄をコバルトに置き換えた遷移金属イミン化合物を用いることもできる。

これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### (B-1) 有機金属化合物

- 10 本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式  $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

- 15 (式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは  $0 < m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1b) 一般式  $M^2 Al R^a_4$

- 20 (式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)

で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭

素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $M^3$  は Mg、Zn または Cd を示す。)

で表される 2 族または 12 族金属のジアルキル化合物。

前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような  
5 化合物などを例示できる。



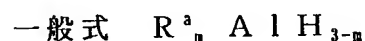
(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $1, 5 \leq m \leq 3$  の数である。)

10 で表される有機アルミニウム化合物、



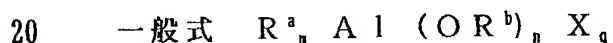
(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)

15 で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ *n*-ブチル  
アルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウ  
ム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデ  
5 シルアルミニウムなどのトリ *n*-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ト  
リ *sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ 2  
-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、ト  
10 リ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニ  
ウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシル  
アルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチル  
ヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウ  
15 ムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリア  
リールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウ  
ムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

20  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  は正の数であり、  
 $z \geq 2x$  である。) などで表されるイソプレニルアルミニウムなどの  
アルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエト  
キシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルア



ルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

- 5     エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

- 10     ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；

- 15     ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

- 20     エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素

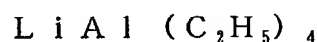
5 化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙

10 また (B-1a) に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることもできる。このような化合物として具体的には、

15  $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$  などを挙げることもできる。

前記 (B-1b) に属する化合物としては、



$Li Al (C_7H_{15})_4$  などを挙げることもできる。

さらにその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチ

ルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

- また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (B-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

#### 10 (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

- 15 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

- (1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化

合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ペンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

- 5     なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。  
また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

- アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。
- 10

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

- 15     上記のような有機アルミニウム化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

- アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ペンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、  
20     オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、

テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で  
5 通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

(B-3) 遷移金属イミン化合物と反応してイオン対を形成する化合物

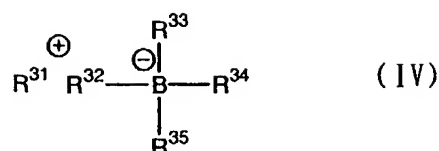
本発明で用いられる前記遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」  
10 という。)としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

15 具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば

トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス  
20 (4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

- 68 -



式中、 $\text{R}^{31}$  としては、 $\text{H}^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウム  
 5 カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘ  
 プチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチ  
 オンなどが挙げられる。

$\text{R}^{32} \sim \text{R}^{35}$  は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ま  
 しくはアリール基または置換アリール基である。

10 前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボ  
 ニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、ト  
 リ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボ  
 ニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニ  
 15 ウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアン  
 モニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチ  
 ル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチ  
 オン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウム  
 カチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの *N,N*  
 20 -ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウ  
 ムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキ  
 ルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホ  
 ニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、ト

リ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R<sup>31</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチル  
5 アニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

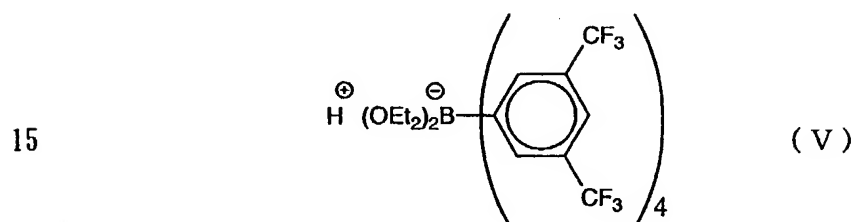
10 トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-  
15 -ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3, 5-ジトリ  
20 フルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえば N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリ

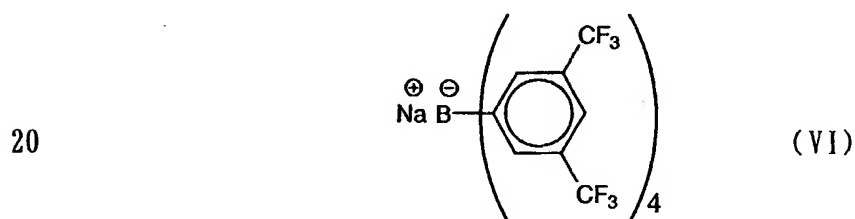
ニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロ  
ピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシ  
クロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられ  
る。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキ  
ス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウム  
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテ  
トラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウ  
ムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニ  
ウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（V）、（VI）  
で表されるホウ素化合物などを挙げることができる。



（式中、Et はエチル基を示す。）



ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ



- (n-ブチル) アンモニウム} デカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム} ウンデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム} ドデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム} デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム} ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；
- トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム} ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。
- 10 カルボラン化合物として具体的には、たとえば 4-カルバノナボラン (1 4)、1, 3-ジカルバノナボラン (1 3)、6, 9-ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボラン、7, 8-ジカル
- 15 バウンデカボラン (1 3)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 4)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カ
- 20

ルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウ

- ムビス（ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムビス（トリプロモオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート）コバルト酸塩（III）、トリス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウン
- 5 デカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）クロム酸塩（III）、  
ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド  
-7-カルバウンデカボレート）マンガン酸塩（IV）、ビス〔トリ（*n*-ブ  
チル）アンモニウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデ  
カボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（*n*-ブチル）アンモニ
- 10 ウム〕ビス（ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート）ニ  
ッケル酸塩（IV）などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられ  
る。

上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは  
2 種以上組み合わせて用いられる。

- 15 また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金  
属イミン化合物（A）と、有機金属化合物 (B-1)、有機アルミニウム  
オキシ化合物 (B-2) およびイオン化イオン性化合物 (B-3) から選ばれ  
る少なくとも 1 種の化合物（B）とともに、必要に応じて後述するよ  
うな粒子状担体（C）を用いることもできる。

20 （C）粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる（C）粒子状担体は、無機または  
有機の化合物であって、粒径が 10 ～ 300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 20 ～  
200  $\mu\text{m}$  の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち  
無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、

- 74 -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、  
 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む混合物、たとえば  $\text{SiO}_2$  -  
- $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、  
 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$ などを例示することがで  
5 きる。これらの中で  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる群から選ばれ  
た少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、  
 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、  
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、  
10 硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような(C)粒子状担体は種類および製法によりその性状は異  
なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が  $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、  
好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細  
孔容積が  $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該  
15 担体は、必要に応じて  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 700^\circ\text{C}$   
で焼成して用いられる。

さらに、本発明に用いることのできる粒子状担体(C)としては、  
粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは  
微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エ  
チレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原  
20 子数が  $2 \sim 14$ の $\alpha$ -オレフィンの主成分として生成される(共)重  
合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成され  
る重合体もしくは共重合体を例示することができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属イミ

ン化合物 (A) と、有機金属化合物 (B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) およびイオン化イオン性化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (B) と、必要に応じて粒子状担体 (C) とからなる。図 1 に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分 (A) と、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の成分 (B) (以下単に「成分 (B)」という。) とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (3) 成分 (A) と成分 (B) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。
- (4) 成分 (A) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (6) 成分 (A) と成分 (B) とを粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。
- (7) 成分 (B) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、および成分

- 76 -

(A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分 (B) を粒子状担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (A)、および成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

- 5 上記の粒子状担体 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

- 10 本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。

- 液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびオレフィン自身が好ましい。
- 15
- 20

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-8}$  ~  $10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  モルとなるような量で用いられる。

成分 (B-1) は、成分 (B-1) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比  $[(B-1)/M]$  が、通常  $0.01 \sim 5000$ 、好ましくは  $0.05 \sim 2000$  となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比  $[(B-2)/M]$  が、通常  $10 \sim 5000$ 、好ましくは  $20 \sim 2000$  となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比  $[(B-3)/M]$  が、通常  $1 \sim 10$ 、好ましくは  $1 \sim 5$  となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常  $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 170^\circ\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧  $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

また本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィンのオリゴマーの製造にも適している。

このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラ

デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィン；

スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化

5 合物；

ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；

シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,  
10 2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンンなどの環状オレフィン、  
1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエンなどの炭素原子数が4～20の鎖状ポリエン、5-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

15

#### 発明の効果

本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭いオレフィン（共）重合体を得ることができ、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

20

本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で分子量分布が狭いオレフィン（共）重合体を得ることができ、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。



- 79 -

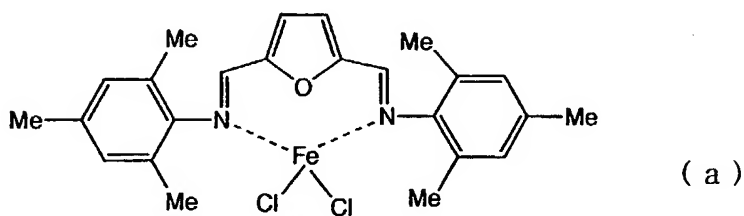
### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

充分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブ  
5 にトルエン 250 ml を装入し、これにエチレンを 100 リットル/  
時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミ  
ノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 ミリモル、引き続き、下  
記式 (a) で示される遷移金属イミン化合物を 0.0005 ミリモル  
10 加え重合を開始した。エチレンガスを 100 リットル/時間の量で連  
続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメ  
タノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール  
- 塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下  
に乾燥させた。その結果、ポリマー 0.28 g が得られた。

15



#### 実施例 2

20 充分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブ  
にトルエン 250 ml を装入し、これにエチレンを 100 リットル/  
時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、トリイソブチ  
ルアルミニウムを 0.5 ミリモル、前記式 (a) で示される遷移金属  
イミン化合物を 0.0005 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテト

ラキスペンタフルオロフェニルボレート<sub>2</sub>を0.006ミリモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー0.1gが得られた。

### 実施例 3

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ50リットル/時間、150リットル/時間）を流通させ、25℃で10分間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、前記式(a)で示される遷移金属イミン化合物を0.005ミリモル加え重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量が99.0モル%のポリマー0.40gが得られた。

## 請 求 の 範 囲

1.

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物と、

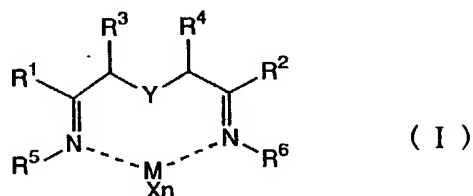
5 (B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属イミン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなることを特徴とす

10 るオレフィン重合用触媒；



15 (式中、Mは、周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、

$R^1 \sim R^4$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、

20  $R^5$ 、 $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、

また  $R^1$  と  $R^5$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^2$  と  $R^6$

が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^1$  と  $R^3$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^2$  と  $R^4$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^3$  と  $R^4$  が互いに連結して環を形成していてもよく、

5      $n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

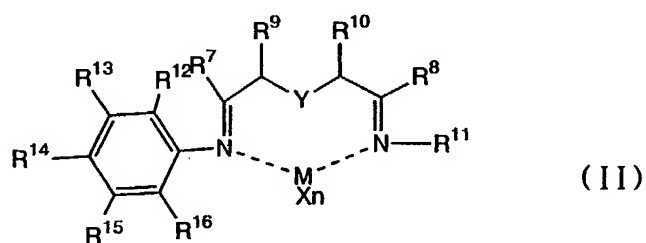
$X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、

10      $Y$  は、周期表第 16 族の原子を示す。)

2.

前記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物が、下記一般式 (II) で表される遷移金属イミン化合物である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用触媒；

15



20     (式中、 $M$  は、周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、

$R^7 \sim R^{10}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、

エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基を示し、

- 5      $R^{11}$  は、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、  
10   ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基を示し、

- また  $R^7$  と  $R^9$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^8$  と  $R^{10}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^8$  と  $R^{11}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^9$  と  $R^{10}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、  
15   成していてもよく、

- $R^{12} \sim R^{16}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、  
20   エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基を示し、 $R^{12} \sim R^{16}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また  $R^{12} \sim R^{16}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して

環を形成していてもよく、

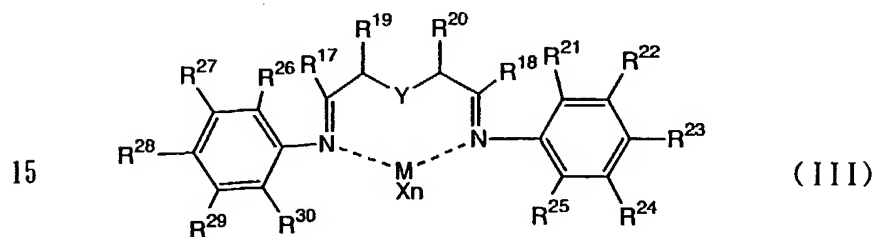
$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

$X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、

$Y$  は周期表第 16 族の原子を示す。 ) 。

3 .

前記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物が下記一般式 (I  
10 II) で表される遷移金属イミン化合物である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のオレフィン重合用触媒 ;



(式中、 $M$  は周期表第 8 ～ 11 族の遷移金属原子を示し、

$R^{17} \sim R^{20}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物  
20 残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基を

示し、

また  $R^{17}$  と  $R^{19}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{18}$  と  $R^{20}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^{19}$  と  $R^{20}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、

- 5  $R^{21} \sim R^{30}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホニル基、メルカプト基またはヒドロキシ基を示し、

- $R^{21} \sim R^{25}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ  $R^{26} \sim R^{30}$  のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また  $R^{21} \sim R^{25}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$R^{26} \sim R^{30}$  で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

- 20  $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基などを示し、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、

$Y$  は周期表第 16 族の原子を示す。)

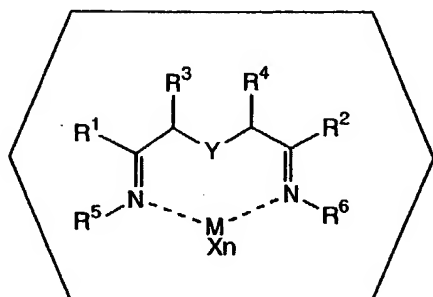
4.

請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれか 1 項に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。



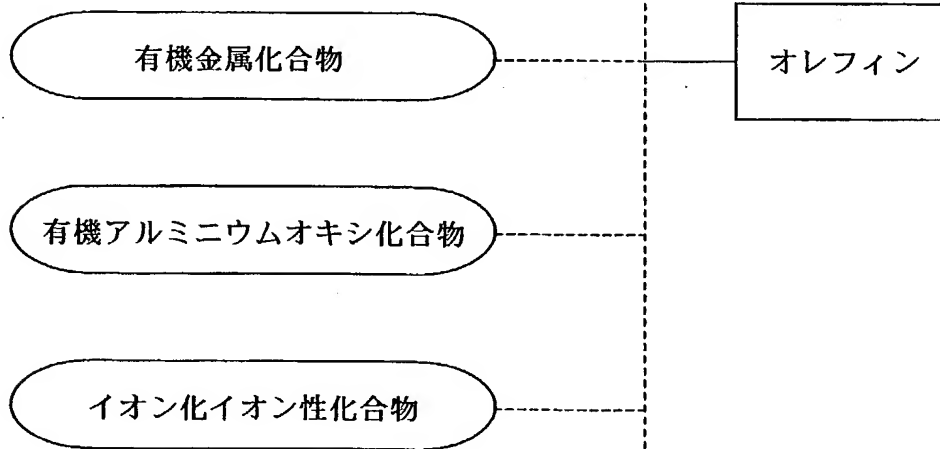
## 第 1 図

## 遷移金属成分



M : 周期表第 8 ~ 11 族の遷移金属原子  
 $R^1 \sim R^6$  : 水素原子、炭化水素基等  
 Y : 周期表第 16 族の原子  
 n : M の価数を満たす数  
 X : ハロゲン原子等

## 有機金属成分



## 第三成分

( 粒子状担体 )

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03206

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08F4/70, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08F4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 11-181014, A (Tosoh Corp.), 6 July, 1999 (06. 07. 99), Refer to Claims (Family: none)	1, 4
EX	JP, 11-181017, A (Tosoh Corp.), 6 July, 1999 (06. 07. 99), Refer to Claims (Family: none)	1, 4
A	JP, 9-272713, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 October, 1997 (21. 10. 97), Refer to Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 3 August, 1999 (03. 08. 99)

 Date of mailing of the international search report  
 17 August, 1999 (17. 08. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>s</sup> C08F 4/70, C08F 10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>s</sup> C08F 4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 11-181014, A (東ソー株式会社) 6. 7月. 99 (06. 07. 99) 特許請求の範囲を参照 (ファミリーなし)	1, 4
EX	JP, 11-181017, A (東ソー株式会社) 6. 7月. 99 (06. 07. 99) 特許請求の範囲を参照 (ファミリーなし)	1, 4
A	JP, 9-272713, A (三井石油化学工業株式会社) 21. 10月. 97 (21. 10. 97) 特許請求の範囲を参照 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 99

国際調査報告の発送日

17.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線